

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE MADRID
Facultad de Ciencias
Departamento de Física Aplicada



Ensamblado de nanopartículas de magnetita a sólidos porosos por interacción con ferrofluidos para el desarrollo de materiales multifuncionales

TESIS DOCTORAL

Yorexis González Alfaro

Directores:

Prof. Eduardo Ruiz-Hitzky

Dra. Pilar Aranda



Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid (ICMM), CSIC
Departamento de Nuevas Arquitecturas en Química de Materiales

Madrid 2016

Agradecimientos

Esta tesis doctoral no habría sido posible sin el concurso de muchas personas. Intentaré no olvidar a nadie y si ello ocurriera, pido disculpas anticipadas.

Deseo agradecer en primer lugar a mis directores de tesis, el Dr. Eduardo Ruiz Hitzky y a la Dra. Pilar Aranda Gallego sin cuya ayuda y dedicación durante todo este tiempo esta tesis no habría tenido lugar. Igualmente a los miembros permanentes del Grupo de Materiales Nanoestructurados Híbridos, Biohíbridos y Porosos: la Dra. Margarita Darder y el Dr. Miguel Ángel Camblor, quienes me han cobijado, y de sus manos me he sentido como el ciego cuyo lazarillo lo guía con certeza en el camino de los conocimientos científicos, transformando mi actitud y mi punto de vista sobre la ciencia.

Los doctores Javier Pozuelo y José L Costa Kramer merecen un párrafo aparte. Sin ellos, sin su soporte científico, y personal nada hubiese cambiado. Ellos han contribuido a moldear la arcilla, a dar temple cuando fue necesario o animar cuando el ánimo parecía extinguirse.

Llega el turno a mis compañeros de faenas, a los de siempre, a los incombustibles: Francisco, Bernd, Alex, Roberto, David, Pablo, Reus. Sin discriminación dejo a las chicas al final de este párrafo recordando que su perfume y su andar cadencioso animaron mi estancia en el laboratorio: María, Laura, Cristina, Ana. Almudena, Carol, Yamina, Eva, Mada, Mar, Sandra y Paloma.

A los técnicos Tomás, Andrés Varela, Pedro Mario y Rafa, sin cuyo soporte los resultados no hubiesen llegado a ser parte íntegra de este trabajo.

Allende los mares, a mis compañeros de trabajo en el IMRE y el ICIDCA

No por último menos valorable, deseo agradecer a mi familia y en especial a mi mujer, que desde la retaguardia y en mi ausencia ha sabido sobrellevar el peso de la educación de las niñas, sin importar cuán distante hayamos podido estar, pero unidos en el pensamiento y la acción.

A mi madre, donde quiera que esté, por el soporte insustituible y su educación, hasta los últimos días de su existencia.

A todos en general, muchas gracias.

Indice

Capítulo 1. Introducción y objetivos	1
1.1. Antecedentes y estado del tema.	3
1.1.1. Materiales funcionales.	3
1.1.2. Nanociencia y nanotecnología	4
1.1.3. Nanomateriales.	5
1.1.3.1. Nanomateriales magnéticos	9
1.1.4. Materiales porosos	16
1.1.4.1. Aspectos generales sobre arcillas	17
1.1.4.2. Materiales basados en arcillas que incorporan óxidos de hierro	21
1.1.5. Propiedades magnéticas de sistemas basados en nanopartículas de magnetita	24
1.2. Objetivos. Hipótesis del trabajo	27
Bibliografía	28
Capítulo 2. Parte experimental: materiales y métodos	35
2.1. Materiales de partida.	37
2.1.1. Arcillas laminares.	37
2.1.2. Sepiolita.	37
2.1.3. Otros soportes porosos.	38
2.1.4. Otros reactivos utilizados.	38
2.2. Métodos experimentales.	39
2.2.1. Síntesis de nanopartículas de óxido de hierro.	39
2.2.2. Síntesis de nanopartículas de magnetita con diferentes tensioactivos.	41
2.2.3. Preparación de materiales nanoestructurados superparamagnéticos por ensamblado de nanopartículas de magnetita a sólidos porosos.	42
2.2.4. Tratamiento térmico de los materiales nanoestructurados sepiolita-magnetita obtenidos por infiltración de un ferrofluido.	44
2.2.5. Preparación de materiales nanoestructurados asociados a espumas de zeína.	46
2.3. Técnicas de caracterización.	47
2.4. Metodologías aplicadas en la caracterización de propiedades de los materiales preparados.	52
Bibliografía	59
Capítulo 3. Preparación y caracterización fisicoquímica de los materiales nanoestructurados superparamagnéticos	61
3.1. Obtención de nanopartículas de magnetita con propiedades superparamagnéticas y su empleo en la preparación de ferrofluidos.	63
3.2. Preparación de las nanoarquitecturas basadas en AO-NPs mediante infiltración de un ferrofluido en sólidos porosos.	71
3.2.1. Materiales nanoestructurados basados en sepiolita y AO-NPs.	71
3.2.1.1. Nanoestructuras preparadas por tratamiento térmico	80

de Sep/NPs-50%.	
3.2.2. Materiales nanoestructurados basados en silicatos laminares tipo montmorillonita y AO-NPs preparados por infiltración de un ferrofluido.	91
3.2.3. Materiales nanoestructurados basados en el ensamblado de AO-NPs a otros sólidos porosos por infiltración de un ferrofluido.	97
3.3. Nanoarquitecturas basadas en el ensamblado simultáneo de nanopartículas de magnetita y de azul de Prusia a sepiolita: nanoplateformas para extracción de iones Cs^+ .	100
3.3.1. Preparación de nanoarquitecturas basadas en nanopartículas de magnetita (NPm) formadas en presencia de sepiolita.	101
3.3.2. Nanoarquitecturas basadas en el ensamblado simultáneo de NPs de magnetita y de azul de Prusia a sepiolita.	103
3.4. Preparación de espumas superparamagnéticas basadas en bionanocomposites que incorporan la nanoarquitectura Sep/NPs-50% como nanocarga.	107
Bibliografía	109
Capítulo 4. Caracterización magnética de los nanomateriales	111
4.1. Comportamiento magnético de las NPs basadas en magnetita obtenidas con diferentes tensioactivos.	113
4.1.1. Cálculo del tamaño de partícula de magnetita modificada con ácido oleico (AO-NPs) partir de medidas magnéticas.	116
4.2. Comportamiento magnético de los materiales nanoestructurados resultantes del anclaje de NPs basadas en magnetita en sólidos porosos.	119
4.2.1. Caracterización magnética de ferrofluidos secos obtenidos por infiltración de ferrofluidos en sólidos porosos.	120
4.2.2. Caracterización magnética del material nanoestructurado obtenido mediante crecimiento de nanopartículas de magnetita (NPm) en presencia de sepiolita.	124
4.3. Caracterización magnética de los materiales nanoestructurados resultantes del tratamiento térmico de las muestras preparadas por infiltración de ferrofluidos.	125
4.4. Caracterización magnética del sistema nanoestructurado sepiolita-nanopartículas de magnetita-nanopartículas de azul de Prusia (Sep/NPmAP).	130
Bibliografía	131
Capítulo 5. Aplicaciones medioambientales	133
5.1. Introducción	135
5.2. Adsorción del colorante azul de metileno por los materiales nanoestructurados adsorbentes y superparamagnéticos.	137
5.3. Adsorción-desorción del pesticida MCPA por espumas superparamagnéticas preparadas a partir de sepiolita, zeína y NPs de magnetita.	142
5.4. Absorción de iones Cs^+ en materiales nanoestructurados que incorporan magnetita y azul de Prusia en sepiolita.	150

5.5.	Degradación catalítica de fenol (efecto Fenton) por los materiales nanoestructurados preparados a partir de sepiolita y NPs de magnetita.	159
5.6.	Implicaciones de la metodología y de los materiales desarrollados en este trabajo en otros campos de aplicación	167
	Bibliografía	168
	Conlusiones	171

Capítulo 1

Introducción y objetivos

- 1.1. Antecedentes y estado del tema.
 - 1.1.1. Materiales funcionales.
 - 1.1.2. Nanociencia y nanotecnología
 - 1.1.3. Nanomateriales.
 - 1.1.3.1. Nanomateriales magnéticos
 - 1.1.4. Materiales porosos
 - 1.1.4.1. Aspectos generales sobre arcillas
 - 1.1.4.2. Materiales basados en arcillas que incorporan óxidos de hierro
 - 1.1.5. Propiedades magnéticas de sistemas basados en nanopartículas de magnetita
- 1.2. Objetivos. Hipótesis del trabajo

1.1. Antecedentes y estado del tema

1.1.1 Materiales funcionales

La Historia de la Humanidad ha estado ligada estrechamente al tipo de materiales que cada sociedad ha ido desarrollando a lo largo del tiempo (Fig. 1.1). En este sentido se conocen varias etapas históricas conocidas como “eras” o “edades” que corresponden al período aproximado en que se han desarrollado los materiales diversos, desde la edad de piedra hasta la más actual, la del “silicio” referida al uso de los semiconductores y otros elementos básicos de la electrónica que corresponde realmente con la actual era, conocida como la Sociedad de la Información y de las Telecomunicaciones (William y col., 2002; Bartolomé y col., 2007).

Se ha producido recientemente un amplio auge en el diseño y preparación de nuevos materiales muchos de ellos considerados como *materiales funcionales*, es decir aquellos que cumplen una función específica o varias de ellas (*materiales multifuncionales*). Por otra parte la irrupción de la Nanotecnología en distintos ámbitos de la Ciencia y Tecnología de Materiales ha suscitado un enorme interés en el desarrollo de nanomateriales, cuyo estudio incide en las diversas propiedades fundamentales físicas y químicas en sus potenciales aplicaciones en diferentes campos.

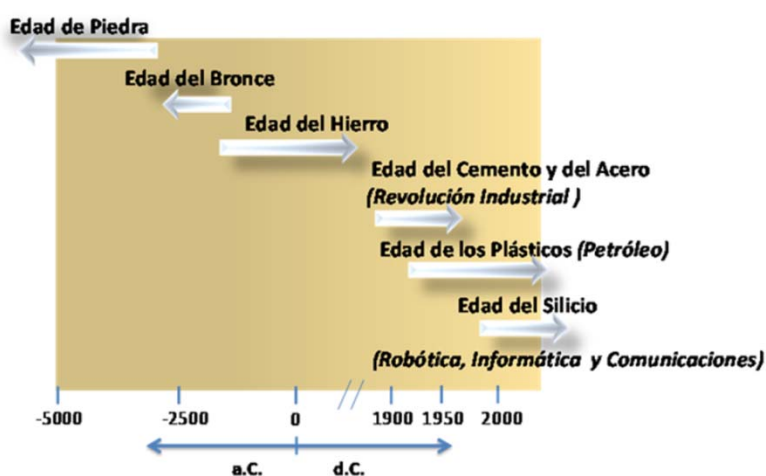


Figura 1.1 Materiales en la Historia de la Humanidad (E. Ruiz-Hitzky, *comunicación personal*)

1.1.2 Nanociencia y nanotecnología

La Nanociencia implica una investigación básica e innovadora referida a la escala nanométrica ($1\text{ nm} = 10^{-9}\text{ m}$), teniendo como finalidad profundizar en el conocimiento fundamental de las propiedades físico-químicas de los materiales a dicha escala. La FECYT (Fundación Española para la Ciencia y la Tecnología, <http://www.fecyt.es>, 21/12/2015) define la Nanotecnología como “la fabricación de materiales, estructuras, dispositivos y sistemas funcionales a través del control y ensamblado de la materia a la escala del nanómetro (de 0,1 a 100 nanómetros, del átomo hasta por debajo de la célula), así como la aplicación de nuevos conceptos y propiedades (físicas, químicas, biológicas, mecánicas, eléctricas...) que surgen como consecuencia de esa escala tan reducida” (Martín-Gago y col., 2008).

Nanociencia y Nanotecnología inciden actualmente en sectores de gran trascendencia en el desarrollo de materiales y dispositivos avanzados (Fig.1.2), abarcando en la práctica a casi todas las especialidades por la versatilidad de sus aplicaciones que van por ejemplo desde el diseño de materiales más resistentes o de sistemas selectivos para extracción y eliminación controlada de contaminantes, hasta sensores de alta sensibilidad o dispositivos para liberación controlada de fármacos (Roszek y col., 2005; Nikalje, 2015; Berekaa, 2015).

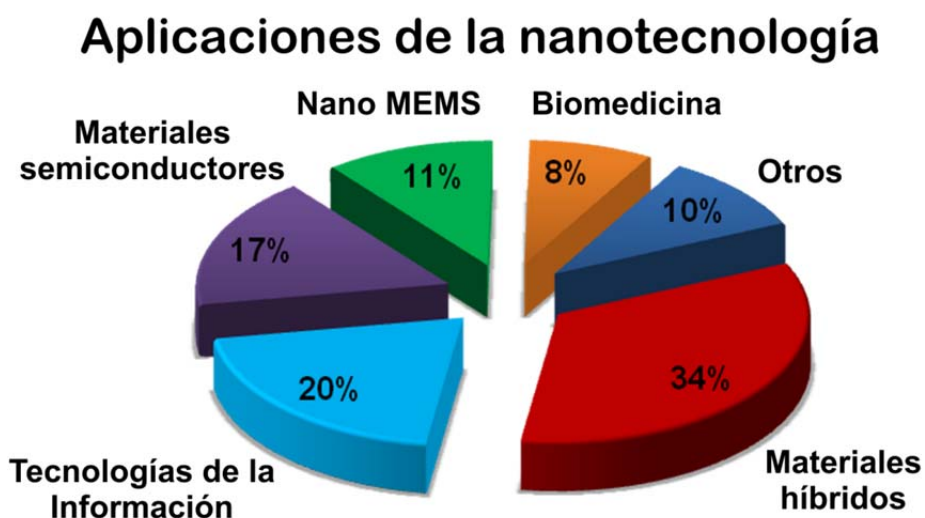


Figura 1.2. Aplicaciones de la nanotecnología en diferentes sectores estratégicos

1.1.3 Nanomateriales.

El estudio y manipulación de sistemas en la escala nanométrica permite la creación de nuevos materiales, dispositivos y sistemas, mediante el control de la materia que puede llegar a alcanzar las dimensiones atómicas (Filipponi y Sutherland, 2013; Siegel, 1993; Gleiter, 2000). Se entiende por nanomateriales a todos aquellos materiales que poseen al menos una dimensión en la escala nanométrica (Ozin y Arsenault, 2005). Cuando esta dimensión es menor que alguna dimensión física crítica, como la longitud de onda de Fermi o la longitud de un monodominio magnético, se evidencian nuevas propiedades relacionadas con dimensiones en la mencionada escala (Morán y Rodríguez, 2012). El hecho de que los nanomateriales tengan características únicas distintas de los mismos materiales en la escala macroscópica, puede atribuirse a modificaciones de las propiedades que dependen directamente de su tamaño. Esto es debido, por una parte, a los efectos cuánticos que pueden dominar el comportamiento de la materia en la nanoescala afectando a sus propiedades ópticas, eléctricas y magnéticas, y por otro lado a su mayor área superficial en comparación con el material macroscópico, ya que la relación superficie/volumen aumenta considerablemente al disminuir el tamaño del material. Este último hecho puede resultar en una mayor reactividad de los nanomateriales frente a idénticos materiales pero en una escala superior a la nanométrica (Berlanga-Mora, 2013; Tiwari y col., 2012).

Los nanomateriales pueden clasificarse por el número de dimensiones que presentan en la escala nanométrica, esto es 0D, 1D, 2D y 3D. Los nanomateriales cero-dimensionales (0D) incluyen *nanoclusters* y *quantum dots* con elementos nanoparticulados totalmente aislados, mientras que los nanomateriales mono-dimensionales (1D) corresponden principalmente a materiales con morfologías nanofibrosas y nanotubulares. Los nanomateriales bi-dimensionales (2D) son láminas delgadas y películas (revestimientos) de espesor nanométrico o bien componentes elementales de sólidos cristalinos exfoliados (deslaminados) (Berlanga-Mora, 2013; Tiwari y col., 2012). En cuanto a los nanomateriales tri-dimensionales (3D) incluyen materiales en forma de polvo, fibras, multicapas y sólidos policristalinos en los que los

elementos estructurales 0D, 1D y 2D están en estrecho contacto unos con otros formando interfaces (Fig. 1.3) (<http://eng.thesaurus.rusnano.com/wiki/article1371>, 23/11/2015).

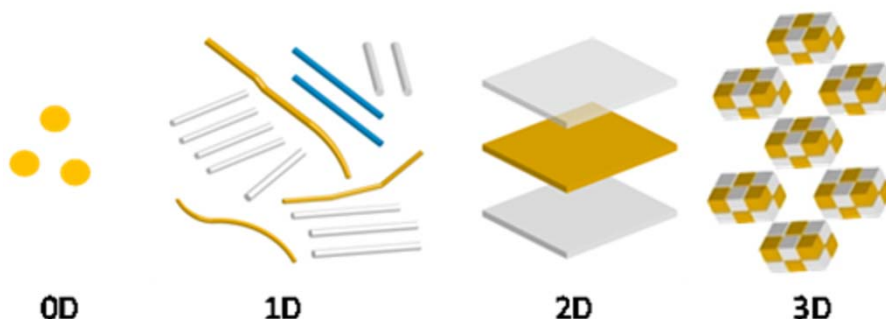


Figura 1.3. Tipos de nanomateriales clasificados con arreglo al tamaño de sus dimensiones: 0D (*clusters*), 1D (nanofibras y nanotubos), 2D (láminas, películas y recubrimientos nanométricos, 3D (policristales tridimensionales). Adaptado de: <http://eng.thesaurus.rusnano.com/wiki/article1371>, 23/11/2015).

La preparación de nanomateriales se realiza mediante dos tipos de estrategias (Cao, 2004): las denominadas técnicas descendentes o *top-down* que consisten en reducir el tamaño de un material hasta límites nanométricos en una o más dimensiones y los métodos ascendentes o *bottom-up* consistentes en el ensamblado de bloques de construcción de menor tamaño, como por ejemplo átomos, moléculas, polímeros o agregados policristalinos (Morán y Rodríguez, 2012). Esta última estrategia puede dar lugar a nanoarquitecturas complejas dotadas de un importante carácter funcional. Véase por ejemplo, la deslaminación de sólidos laminares del tipo de los filosilicatos (2D) producida junto al ensamblado mediante procesos sol-gel de nanopartículas de óxidos metálicos (TiO_2), generando materiales nanoestructurados con relevantes propiedades fotocatalíticas (Ruiz-Hitzky y Aranda, 2014; Aranda y col., 2015). Por tanto, los métodos *bottom-up* permiten la modificación controlada de materiales desde tamaños propios de la escala nanométrica hasta los del material masivo nanoestructurado, con la gran ventaja de que pueden alcanzarse sistemas más precisos y selectivos dependiendo de las aplicaciones que se deseen.

El diseño y desarrollo de materiales nanoestructurados para la fabricación de dispositivos, permite en muchas ocasiones minimizar el uso de energía y de componentes en su fabricación. Estos materiales pueden presentar propiedades como superconductividad y superparamagnetismo con lo cual se pueden crear dispositivos como sensores para la detección de enfermedades en estadio temprano o incluso como preconizan algunos científicos, sistemas multifuncionales que funcionarían como nanorobots y que podrían reparar remotamente daños internos en organismos vivos (Tartaj 2003; kumar 2011). Además, determinados nanomateriales pueden intervenir en una reacción química, por ejemplo de tipo catalítico, actuando con mayor reactividad que el material masivo ya que el área expuesta a la reacción química es mucho más grande.

En realidad, el impacto de la utilización de materiales nanoestructurados se aprecia en casi todos los sectores de la vida cotidiana. La funcionalización de diversas nanopartículas con moléculas orgánicas ha permitido la fabricación de sensores con variadas formas de respuesta como colorimétrica o potenciométrica. Hay así nanopartículas que se emplean para dar nuevas funciones a cosméticos, como biocidas en tejidos textiles, para reforzar materiales o como agentes de contraste para pruebas por resonancia magnética nuclear (RMN). Se han diseñado sistemas nanoestructurados en los que este hecho consigue hacerlos resistentes al rayado, además se pueden lograr superficies hidrófugas, auto limpiables o que eviten el crecimiento de microorganismos (Mann y col., 1997; Tartaj y col., 2003; Kumar y col., 2011; Tiwari y col., 2012). Un ejemplo paradigmático es el empleo de arcillas laminares o fibrosas que a la escala nanométrica pueden combinarse con polímeros generando los conocidos como nanocomposites polímero-arcilla, de gran interés tanto de un punto de vista de investigación fundamental así como por sus aplicaciones basadas en propiedades mecánicas, reológicas, de barrera, ignífugas, etc. (Pinnavaia y Beall, 2000). Más recientemente se han desarrollado los denominados bio-nanocomposites, que son materiales híbridos nanoestructurados resultantes del ensamblado de biopolímeros como polisacáridos, proteínas e incluso ácidos nucleicos, con nanopartículas basadas en arcillas y en otros sólidos inorgánicos (Darder y col., 2007; Ruiz-

Hitzky y col., 2007; Ruiz-Hitzky y col., 2008; Mittal, 2011; A  rous y Pollet, 2012; Ruiz-Hitzky y Fernandes, 2013). En estos últimos ejemplos, se logran materiales con potenciales aplicaciones avanzadas en el sector de la remediación medioambiental que incluyen usos como adsorbentes de metales pesados, pesticidas y colorantes (Ruiz-Hitzky y col., 2010; Ruiz-Hitzky y col., 2013; Koriche y col., 2014; Ruiz-Hitzky y col., 2015), así como en biomedicina para el desarrollo de vacunas más eficaces (Ruiz-Hitzky y col., 2009) y en la transfección génica aplicable a células de mamíferos (Castro-Smirnov, 2014).

Estas aplicaciones y otras propuestas por diferentes autores (véase por ejemplo Fig. 1.4) dan una idea del gran interés que suscita la Nanotecnología para presentes y futuros usos de interés crítico en sectores estratégicos como son la salud, la energía, la alimentación, las comunicaciones y el medioambiente.

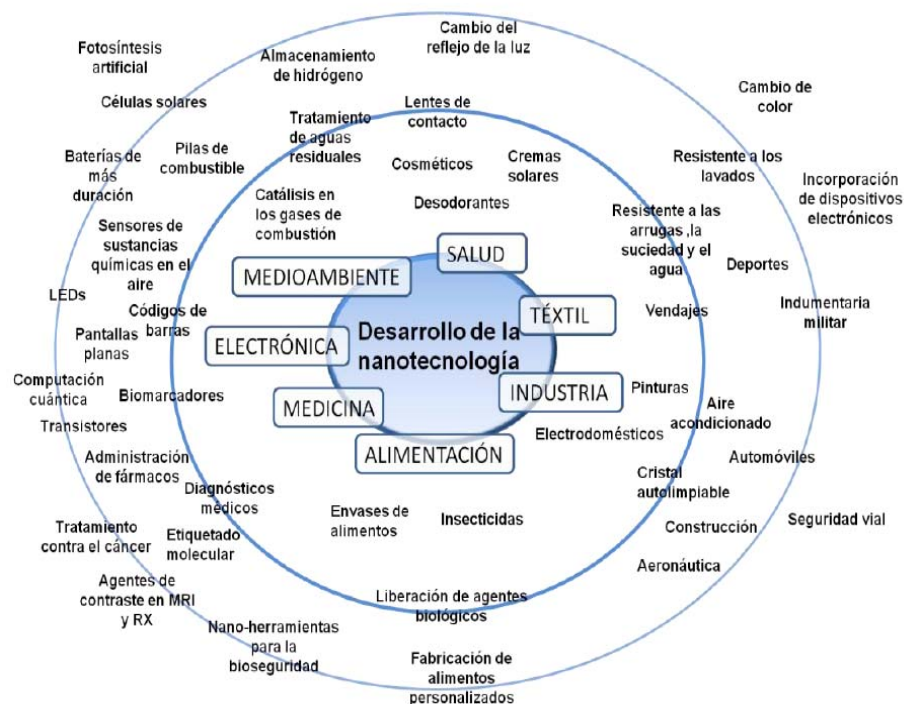


Figura 1.4. Potenciales aplicaciones de los nanomateriales (Berlanga-Mora, 2103)

Como premisa de este trabajo podemos decir que la síntesis y procesamiento de nanomateriales constituye un punto esencial para el desarrollo de sistemas complejos con propiedades específicas de interés en múltiples aplicaciones. El estudio de nuevas propiedades físicas sólo es posible cuando estos materiales son sintetizados en las dimensiones, forma, estructura y composición química deseadas.

1.1.3.1 Nanomateriales magnéticos

i) Nanopartículas magnéticas basadas en óxidos de hierro

Los óxidos de hierro son conocidos y aplicados desde tiempos remotos para fines muy diferentes. Así, es ampliamente conocida su utilización desde los albores de la Humanidad como pigmento en pinturas y sus propiedades magnéticas ya se conocían en China desde el siglo XI a.C. En el caso específico de cristales de la fase magnetita, estos han sido utilizados desde hace unos 3000 años como componentes de brújulas para poder orientarse.

En la actualidad se conocen alrededor de 16 fases de óxidos de hierro. Entre las más conocidas se encuentran la hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), la magnetita (Fe_3O_4) y la maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) (Cornell y Schwertmann, 2003; Teja y Koh, 2009). Sus aplicaciones son muy variadas y van desde su uso como aditivos en la fabricación de materiales para protección radiológica, en la industria cerámica y en pinturas anticorrosivas, así como en diversos pigmentos (Cornell y Schwertmann, 2003; Hradil y col., 2003). Debido a la estabilidad térmica de fases como la magnetita también se han empleado para protección de tubos en calderas industriales.

Desde el punto de vista químico existen óxidos, hidróxidos y oxi-hidróxidos de hierro en distintos estados de oxidación que muestran propiedades físicas y químicas muy variadas. Debemos citar entre ellas el comportamiento superparamagnético, que es una de las propiedades más relevantes de los materiales directamente relacionados en esta Tesis Doctoral que involucran la utilización de nanopartículas del tipo de la magnetita.

La magnetita (Fe_3O_4) cristaliza en el sistema cúbico con una estructura tipo espinela inversa (Loayza ; Cornell 2003; Tartaj 2003; Gómez 2009; Teja 2009). La mitad de los iones Fe^{3+} ocupan los sitios tetraédricos de la estructura espinela, y la otra mitad, junto con los iones Fe^{2+} , ocupa los sitios octaédricos de la estructura (Fig.1.5). Debido a esta organización de los átomos de hierro de distinta valencia en la estructura, el sólido resultante presenta un comportamiento ferrimagnético, donde dos subredes ferromagnéticas de momentos magnéticos distintos se acoplan entre sí anti-ferromagnéticamente (Toro, 2001). Este comportamiento aparece cuando el sistema no está compensado magnéticamente y como resultado presenta una magnetización de saturación que en el caso de la magnetita masiva posee un valor de 94 emu/g a 273 K (Krupička y Novak, 1982; Kim y col., 2001; Toro, 2001; Martin y col., 2003; Woo y col., 2004; Laurent y col., 2008; Gómez, 2009; Teja y Koh, 2009). El comportamiento del sistema con la variación de temperatura señala un punto, llamado temperatura de Curie (T_C), que en el caso de la magnetita es de aproximadamente 850 K, por encima del cual el sistema tiene un comportamiento paramagnético, siendo sólo observado por debajo de esa temperatura el comportamiento ferrimagnético (Kim y col., 2001; Toro, 2001; Martin y col., 2003; Hernando, 2007; Laurent y col., 2008; Teja y Koh, 2009).

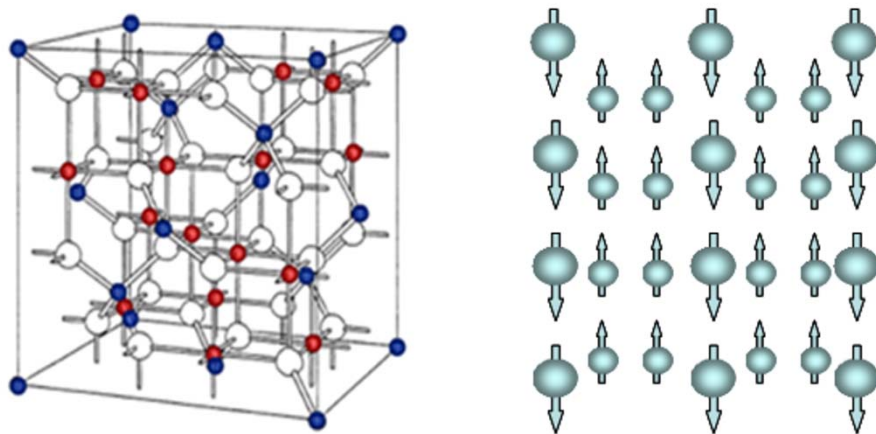


Figura 1.5. Representación esquemática de la estructura cristalina (izquierda) de del óxido de hierro magnetita (Fe_3O_4) y del ordenamiento de spines de los átomos de hierro en dicha estructura que define un sistema con interacciones ferrimagnéticas (derecha).

Cuando se prepara magnetita con un tamaño de cristal cada vez más pequeño pueden empezar a aparecer cambios en las propiedades magnéticas observadas. Para que esto ocurra hay que tener en cuenta que en un sistema con respuesta magnética existe la denominada energía de anisotropía (E_a), la cual se define como la barrera que hay que superar para invertir los dipolos magnéticos dentro del material (Toro, 2001; Martin y col., 2003; Laurent y col., 2008; Gómez, 2009). En general, estos cambios magnéticos se evidencian para dos tamaños críticos, uno de ellos es el denominado tamaño de transición monodominio-multidominio (D_1) (Martin y col., 2003; Gómez, 2009). En este caso para partículas con tamaños por debajo de D_1 la energía necesaria para invertir el sentido del momento magnético es proporcional al volumen de la partícula. Otra de las dimensiones críticas es la relacionada con la transición de comportamiento ferrimagnético a superparamagnético (D_2) (Martin y col., 2003; Gómez, 2009). Para partículas con dimensiones por debajo de D_2 , por encima de una temperatura determinada y en ausencia de campo magnético externo, la energía térmica ($E = K_B T$, K_B constante de Boltzmann; T = temperatura absoluta) es superior a la energía de anisotropía (E_a) por lo que el momento magnético de las partículas se deslocaliza y el sistema entra en un estado superparamagnético, el cual está caracterizado por un ordenamiento total de los espines en la dirección del campo magnético aplicado, dando como resultado para nanopartículas ideales un valor de magnetización de saturación y un campo coercitivo igual a cero (Toro, 2001; Martin y col., 2003; Laurent y col., 2008; Gómez, 2009).

En la actualidad se ha incrementado considerablemente el estudio de los óxidos de hierro debido al vertiginoso desarrollo de las investigaciones en campos tan diversos como la biomedicina y la remediación ambiental (Gómez, 2009; Hernando, 2007; Zheng y col., 2005; Ruiz-Hitzky y col., 2011). Así, la posibilidad de manipulación de la materia a la escala nanométrica ha permitido obtener nanoestructuras de estos óxidos con disímiles tamaños y características morfológicas (Gómez, 2009), lo que ha abierto un universo de posibles aplicaciones para las nanopartículas de óxidos de hierro, especialmente las que poseen propiedades magnéticas. Especial relevancia tienen los aspectos relacionados con el desarrollo de nanopartículas

magnéticas de óxidos de hierro para aplicaciones biológicas y en biomedicina (Laurent y col., 2008; Colombo y col., 2012), y más recientemente para procesos de remediación ambiental (Horst y col., 2015). En general, estas nanopartículas están basadas en magnetita, no sólo debido a sus excelentes propiedades superparamagnéticas sino a la posibilidad de funcionalización química que les permite mejorar su biocompatibilidad, dispersabilidad, entre otras propiedades (Xu y col., 2014). Así, es posible preparar sistemas multifuncionales complejos, por ejemplo, formando nanopartículas del tipo *core-shell* donde la corteza protege el núcleo magnético de interacciones con otras NPs y además permite la necesaria biocompatibilización (Zhang y col., 2013). Más recientemente se están dando también aproximaciones para lograr formar no sólo este tipo de nanopartículas con un solo núcleo magnético sino con varios de ellos, lo que es un reto de gran interés con visa a lograr nuevas propiedades magnéticas en las mismas (Gutierrez y col., 2015).

ii) *Ferrofluidos*

Una de las vías para utilizar partículas de óxido de hierro de tamaño nanométrico es mediante la conformación de ferrofluidos (García-Cerda y col., 2003; Zheng y col., 2005; Ruiz-Hitzky y col., 2011). Un ferrofluido es un caso particular dentro de los denominados nanofluidos (Tabla 1.1) en los cuales diversos tipos de nanopartículas se encuentran en un elevado grado de dispersión en disolventes apropiados. Los ferrofluidos pueden ser considerados como nueva clase de materiales magnéticos y consisten en una dispersión homogénea compuesta por partículas magnéticas suspendidas en un líquido (*líquido portador*), que puede ser un disolvente orgánico de baja polaridad (Fig 1.6).

Tabla 1.1 Nanopartículas y disolventes más utilizados en la formación de nanofluidos (Urquijo, 2007)

Nanopartículas	Disolventes
<ul style="list-style-type: none"> ➤ Óxidos cerámicos - Al_2O_3, CuO ➤ Carburos metálicos - SiC ➤ Nitruros - AlN, SiN ➤ Metales - Al, Cu ➤ No metales - grafito, nanotubos de carbono ➤ Multicapas - $\text{Al} + \text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Cu} + \text{C}$ ➤ Nanopartículas funcionalizadas 	<ul style="list-style-type: none"> ➤ Agua ➤ Etilen- (o tri-etilen-) glicol ➤ Aceite y otros lubricantes ➤ Biofluidos ➤ Soluciones de polímeros ➤ Otros fluidos

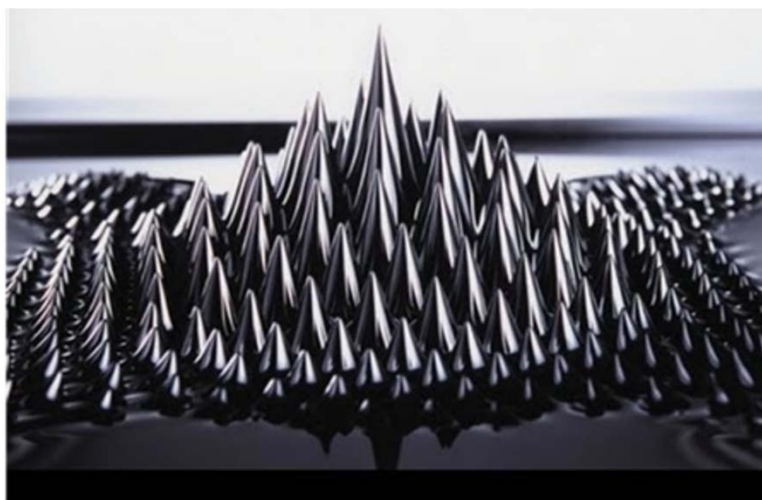


Figura 1.6 Imagen de ferrofluido en presencia de un campo magnético (http://conexionmoda.com/noticias/132_ferrofluidos-sachiko-kodama, 22/12/2015)

En el caso de los ferrofluidos magnéticos, éstos están integrados por nanopartículas de un material ferromagnético cuyo tamaño está habitualmente en el orden de magnitud de unos 10 nm. El material ferromagnético está constituido generalmente por óxidos y oxihidróxidos de Fe (II) y/o Fe (III) como la magnetita, la hematita, la maghemita, etc. y cuyas partículas están recubiertas por agentes surfactantes o tensoactivos para evitar su aglomeración a causa de las fuerzas magnéticas y de van der Waals. Debe señalarse que realmente los ferrofluidos no presentan comportamiento ferromagnético, ya que no retienen su magnetización en ausencia del campo magnético aplicado, pero muestran características paramagnéticas y debido a su gran susceptibilidad magnética se consideran materiales “superparamagnéticos”. Una importante propiedad de estos sistemas es que se polarizan en presencia de un campo magnético externo, por lo que pueden recibir aplicaciones en diversos sectores industriales, medicina, defensa, etc. (Salata, 2004; Zheng y col., 2005). En la Figura 1.6 se muestra a modo de ejemplo un sistema basado en nanopartículas de magnetita que muestran

visiblemente este efecto superparamagnético (Salata, 2004; Zheng y col., 2005; Wu y col., 2008).

Uno de los métodos de preparación de las nanopartículas de óxidos de hierro con propiedades magnéticas y concretamente con comportamiento superparamagnético, más sencillo es el procedimiento de coprecipitación, el cual consiste en la precipitación a pH controlado de una disolución acuosa de sales que contienen cationes Fe^{2+} y Fe^{3+} en proporción adecuada (Wu y col., 2008). Este proceso puede realizarse en presencia de un agente tensioactivo que favorece la estabilidad de las nanopartículas formadas, evitando además su aglomeración de manera que se pueda mantener su comportamiento superparamagnético. Un efecto similar puede conseguirse mediante tratamiento posterior de las nanopartículas con el agente tensioactivo, realizándose por tanto en este caso el proceso en dos etapas consecutivas (Wu y col., 2008). Otra alternativa de preparación se basa en la coprecipitación a partir de sales de hierro pero utilizando metodologías que dan lugar la formación de las nanopartículas a partir de microemulsiones (Zheng y col., 2005; Wu y col., 2008).

Una vez obtenidas las nanopartículas completamente envueltas por el tensioactivo, se requiere la adición de un disolvente para la formación del correspondiente ferrofluido. Cuando la obtención de las nanopartículas se realiza en ausencia de un tensioactivo, se aplican otros procedimientos como son los métodos de peptización que incluyen el uso simultáneo de un disolvente y un aditivo de efecto tensoactivos para lograr la formación de los correspondientes ferrofluidos. Un ejemplo concreto de esta última aproximación consiste en el uso de keroseno y ácido oleico para estabilizar nanopartículas de magnetita formando un ferrofluido magnético (Matutes y col., 1999).

iii) inmovilización de nanopartículas de óxidos de hierro en superficies de sólidos

Existen antecedentes sobre la inmovilización de nanopartículas de óxidos de hierro en sólidos de distinta naturaleza que podrían agruparse en dos tipos de procedimientos: i) generación *in situ* de las nanopartículas a partir de distintos

precursores, y ii) impregnación del sólido con las nanopartículas previamente sintetizadas. Un ejemplo referido al primer método incluye la formación de nanopartículas de óxidos y oxihidróxidos de hierro en las cavidades de diversas zeolitas y otros materiales porosos, a partir de diferentes precursores del tipo de los polioxocationes de Fe (III) y/o Fe (II), complejos de coordinación y sales de hierro (Esteban-Cubillo y col., 2007; Teja y Koh, 2009). El segundo tipo de procedimiento incluye la formación de un ferrofluido a partir de nanopartículas de óxidos de hierro, que pueden ser obtenidas por diferentes métodos de síntesis, y que son estabilizadas con diversos compuestos del tipo de los tensioactivos o de polielectrólitos, para conseguir su dispersión estable en un líquido portador que puede ser agua o un disolvente orgánico (Matutes y col., 1999; Zheng y col., 2005). También es destacable el trabajo de Kekalo y colaboradores en el cual se describe la preparación de materiales adsorbentes y magnéticos por impregnación de un fluido magnético o mediante ensamblado de nanopartículas de magnetita aplicando técnicas de impregnación y de Layer-by-Layer (LbL) sobre distintos tipos de sustratos como carbón activo, fibras de lignocelulosa o vidrios (Kekalo y col., 2007). El procedimiento empleado por estos autores para preparar las nanopartículas con tensioactivos se desarrolla en dos etapas, añadiéndose posteriormente compuestos estabilizantes y mezclas de agua con ácido oleico y trietanolamina para formar el ferrofluido (Kekalo y col., 2007). En este ejemplo, aunque las partículas son aparentemente superparamagnéticas, todos los materiales descritos exhiben remanencia en el ciclo de histéresis indicando que debe producirse una agregación de nanopartículas al ensamblarse al sustrato. Un procedimiento más actual consiste en realizar la síntesis de las nanopartículas en una sola etapa en presencia del tensioactivo, que actúa como estabilizante y que solo requiere la adición de un disolvente orgánico para formar el ferrofluido. Además, los compuestos resultantes de su ensamblado con diversos sólidos siguen manteniendo las propiedades superparamagnéticas de las nanopartículas de óxidos de hierro a temperatura ambiente. Mamedov y Kotov (2000) han empleado también metodologías de LbL para formar películas autosoportadas por nanoestructuración secuencial de nanopartículas de una arcilla laminar y de magnetita utilizando un polielectrolito para favorecer al

adhesión entre ambas durante el proceso, las cuales presentan propiedades de superparamagnetismo.

También en este campo son destacables los trabajos de Esteban-Cubillo y colaboradores (Esteban-Cubillo y col., 2007; Moya y col., 2007), en los cuales se describe la inmovilización de nanopartículas de óxidos de hierro en el silicato sepiolita utilizando un método de ensamblado directo por generación de las nanopartículas en presencia de dicho silicato. Este procedimiento genera materiales con una dispersión heterogénea de partículas mayoritariamente de magnetita con tamaño de partícula variable. En general se han descrito numerosas aproximaciones para lograr el ensamblado de nanopartículas de magnetita a sílices y silicatos que incluyen por ejemplo sistemas $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-SiO}_2$, donde pueden emplearse desde suspensiones coloidales de sílice tipo Ludox hasta la generación de sílices mediante procesos sol-gel (Jitianu y col., 2006). La sofisticación en los métodos de preparación puede hacer posible la formación de verdaderas superestructuras tipo *core-shell* donde sobre un núcleo de magnetita es posible crecer una corteza de sílice y posteriormente por ejemplo un hidróxido laminar a fin de obtener microesferas magnéticas para aplicaciones en la separación magnética de proteínas (Shao y col., 2012). En ocasiones la capa externa de sílice sobre la partícula de magnetita se ha usado para generar zeolitas y otros zeotipos, como p.ej. silicalita (Deng y col., 2009) y titanosilicatos tipo TS-1 (Xia y col., 2010), lo que da lugar a microesferas magnéticas de magnetita-zeolita.

1.1.4 Materiales porosos

Respecto a los materiales que puedan ser utilizados como soporte de nanopartículas magnéticas, se ha considerado prioritario en este trabajo el uso de sólidos porosos con objeto de obtener materiales multifuncionales provistos simultáneamente de propiedades superparamagnéticas y adsorbentes. Estos materiales poseen una estructura porosa que es la base de sus principales aplicaciones siendo utilizados como adsorbentes, como soportes de enzimas y catalizadores, etc. Incluso algunos de ellos, como es el caso de ciertas arcillas, poseen adicionalmente propiedades de intercambio iónico (Satterfield, 1980;

Davis, 1992). La IUPAC clasifica en tres tipos los materiales porosos dependiendo del tamaño medio de sus poros (Sing, 1985). A los materiales donde el diámetro promedio de poros es de 2 nm se les ha definido como materiales microporosos y los que presentan un diámetro de poro superior a 50 nm se les define como macroporosos (Sing, 1985). Aquellos materiales donde el diámetro promedio de poros está entre 2 nm y 50 nm se definen como mesoporosos. Aparte de esta clasificación de la IUPAC, en Nanotecnología se conocen como *materiales nanoporosos* aquellos que tienen un diámetro de poro comprendido entre 1 y 100 nm y que por tanto incluyen a los materiales mesoporosos, así como una pequeña parte tanto de materiales micro- como macro-porosos.

Dentro de este trabajo nos centraremos en materiales porosos cuya matriz está formada por silicatos con especial énfasis en aquellos pertenecientes a la familia de las arcillas. Además, algunos de estos materiales porosos se integran en las familias de zeolitas con una estructura cristalina de microporos poros bien definida (Xia y col., 2010). Otros sólidos porosos también considerados en este trabajo, aunque con menor énfasis, consisten en materiales amorfos de base silícica, como son las sílices precipitadas, las cuales pueden tener poros en amplios rangos de porosidad especialmente en el de los mesoporos (Bergna, 1994).

1.1.4.1 Aspectos generales sobre arcillas

Las arcillas son minerales extensamente utilizados desde muy antiguo debido a su abundancia en nuestro planeta. Algunas arcillas poseen una elevada capacidad de interacción con diferentes especies tanto de origen orgánico como inorgánico para formar superestructuras de interés como materiales avanzados. Estas interacciones están regidas por diferentes mecanismos entre los que se encuentran fuerzas de van der Waals, enlace iónico, enlace de hidrógeno, enlaces de coordinación, etc. (Mackenzie, 1959; Ruiz-Hitzky y col., 2004; Bergaya y Lagaly, 2006).

Las arcillas engloban a un grupo de minerales que en su mayoría son filosilicatos y cuyas propiedades son consecuencia de sus características estructurales. Aunque por su composición son principalmente silicatos de aluminio o magnesio, también pueden integrar otros elementos como hierro, metales alcalinos y alcalinotérreos, etc (Mackenzie, 1959; Bergaya y Lagaly, 2006; Guggenheim y Martin, 1995). Las arcillas de tipo laminar conocidas como esmectitas, son filosilicatos 2:1 o T-O-T (capa tetraédrica-capas octaédrica-capas tetraédrica) cuya unidad fundamental tetraédrica está constituida por capas infinitas de fórmula $(\text{Si}_2\text{O}_5)^{2-}$. Estas capas se forman por condensación de tres de los cuatro oxígenos presentes en grupos tetraédricos silícicos $[(\text{SiO})_4]^{4-}$ con sus vecinos más cercanos. Debido a esta configuración estructural, los tetraedros se organizan en forma de hexágonos. Es posible encontrar sustituciones isomórficas del silicio tetraédrico por Al^{3+} o más raramente por otros iones como por ejemplo Fe^{2+} (Mackenzie, 1959; Bergaya y Lagaly, 2006). Las capas tetraédricas están unidas a capas octaédricas idealmente de tipo gibbsita o brucita, con el plano de unión entre ambas capas formado por los oxígenos libres de los tetraedros, es decir aquellos que se encuentran sin compartir con otros tetraedros, así como por grupos $(\text{OH})^-$ igualmente localizados en la capa octaédrica. La sustitución de cationes, ya sea en posiciones tetraédricas u octaédricas, por otros cationes de radio similar y carga menor (sustituciones isomórficas) da lugar a una carga eléctrica neta de signo negativo en las láminas, que es compensada con cationes adicionales que se disponen en el espacio interlaminar. En muchos minerales estos cationes pueden ser fácilmente intercambiados por tratamiento con soluciones salinas, denominándose entonces cationes de cambio, y definiéndose como característica de cada muestra la capacidad de cambio catiónico (CEC, por sus siglas en inglés *Cation Exchange Capacity*) que indica la cantidad de estos iones, generalmente expresada en mili-equivalentes por gramo de silicato.

Dentro de los filosilicatos, el grupo de las las esmectitas es sin duda el más relevante tanto por la amplitud de trabajos fundamentales de investigación como por sus implicaciones industriales y en él se incluyen arcillas como montmorillonita, saponita, stevensita, hectorita, etc. De todas ellas la más frecuentemente estudiada es sin duda la montmorillonita, arcilla utilizada en el

presente trabajo. La estructura de la montmorillonita (Fig. 1.7) presenta sustitución de iones Al^{3+} en posiciones octaédricas por Mg^{2+} ó Fe^{3+} , y en mucha menor proporción de Si^{4+} por Al^{3+} en la capa tetraédrica, y su capacidad de cambio varía en distintas muestras, oscilando entre 0,8 y 1,0 meq/g. Debido a la elevada capacidad de cambio catiónico y al agua existente en el espacio interlaminar como consecuencia de la solvatación de los cationes ahí localizados, pueden formar compuestos de intercalación por sustitución de los cationes de cambio por cationes orgánicos, por interacción directa o a través de las moléculas de la esfera de hidratación con diversas especies orgánicas iónicas o neutras (Ruiz-Hitzky y col., 2004).

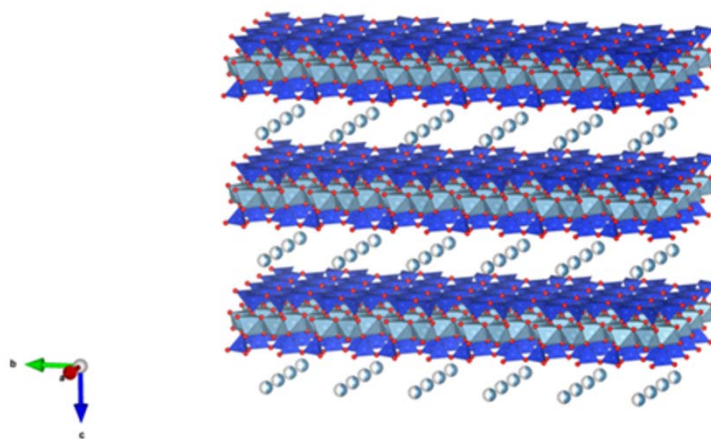


Figura 1.7. Estructura laminar de la montmorillonita

Otra de las arcillas con que se trabajó en esta Tesis Doctoral es el silicato de morfología microfibrosa conocida como sepiolita, así como con palygorskita una arcilla estrechamente relacionada con la primera. La característica estructural de estos dos silicatos es que están formados por láminas regularmente discontinuas a diferencia de los filosilicatos, siempre constituidos por láminas continuas. Esta característica viene determinada por la inversión periódica de los oxígenos apicales de los tetraedros silíceos, que ocurre periódicamente en la estructura cada 8 posiciones octaédricas para la sepiolita o cada 5 para la palygorskita, manteniendo continua la capa basal de oxígenos (Brauner y Preisinger, 1956; Santaren y col., 1990).

La sepiolita es un silicato natural de formula general ideal $[\text{Si}_{12}\text{O}_{30}\text{Mg}_8(\text{OH},\text{F})_4] \cdot (\text{H}_2\text{O})_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (Santaren y col., 1990), donde la longitud de las fibras es variable y en los depósitos de la cuenca del Tajo oscila entre 2 y 10 μm siendo su diámetro de unos 100-300 nm (Preisinger 1961; Galan 1996; Ruiz-Hitzky 2001). La estructura cristalina de una fibra de sepiolita está constituida por capas T-O-T, donde la capa octaédrica se compone de cationes magnesio coordinados octaédricamente con átomos de oxígeno, flúor y grupos hidroxilo (OH) (Ruiz-Hitzky, 2001). La capa tetraédrica está formada por silicio en coordinación tetraédrica con átomos de oxígeno. Como se ha indicado, la inversión sistemática de algunos tetraedros determina la ruptura de las capas y, debido a esa discontinuidad, origina bloques estructurales que se disponen alternándose con huecos en paralelo al eje de la fibra (Galan, 1996) (Fig. 1.8). La alternancia de estos bloques estructurales define las cavidades estructurales llamadas túneles que en realidad se pueden considerar nanoporos y definen la superficie interna del silicato, mientras que en la superficie exterior se definen como canales (túneles abiertos) definiendo la superficie externa del sólido (Galan, 1996; Ruiz-Hitzky, 2001).

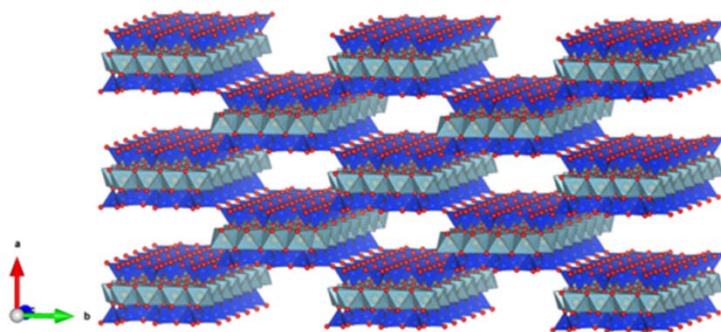


Figura 1.8. Estructura de la sepiolita

Las dimensiones de los túneles son del orden de 1,06 x 0,37 nm (Ruiz-Hitzky, 2001; Ruiz-Hitzky y col., 2011). Los bloques estructurales externos presentan grupos hidroxilos en los bordes exteriores que determinan una distribución regular de grupos silanoles (Si-OH) a lo largo de la fibra, los cuales pueden estar involucrados en la interacción con diversos compuestos (Galán, 1996; Ruiz-Hitzky, 2001). Además del agua fisisorbida que puede acompañar a este

sólido poroso, los túneles y canales de la sepiolita se caracterizan por la presencia de dos tipos de moléculas de agua en distinto tipo de interacción con el sólido conocidas como agua zeolítica y agua coordinada respectivamente (Ruiz-Hitzky, 2001, Hibino y col., 1995). El agua zeolítica, se puede perder de manera reversible calentando la sepiolita a una temperatura aproximada de 150°C o a temperatura ambiente y aplicando vacío. Por otra parte el agua coordinada se encuentra unida a los cationes Mg^{2+} de los bordes de los bloques y mediante tratamiento térmico se elimina en un proceso bien definido en dos etapas. La primera eliminación de agua coordinada se logra con un tratamiento térmico a temperaturas de entre 200 y 350°C, mientras que la segunda puede ocurrir entre 350 y 550°C (Ruiz-Hitzky, 2001, Hibino y col., 1995). Cuando se extrae toda el agua de coordinación ocurre un cambio en la estructura cristalina del silicato y este proceso, que es irreversible, conduce a la formación de la denominada sepiolita anhidra (Ruiz-Hitzky, 2001, Hibino y col., 1995). En base a estas características la sepiolita puede ser considerada como un sólido microcristalino nanoporoso de superficie específica relativamente elevada ($> 300 \text{ m}^2/\text{g}$), que junto con su tamaño y volumen de poro ($>0,5 \text{ cm}^3/\text{g}$), determina una alta capacidad de adsorción (Ruiz-Hitzky, 2001). Además de estas interesantes propiedades texturales, la sepiolita presenta una capacidad de intercambio catiónico del orden de 0,15 meq/g y sus grupos silanoles pueden mostrar reactividad lo que hace especialmente interesante este silicato como base para la preparación de numerosos materiales avanzados lo que ha hecho que sea aprovechado en múltiples aplicaciones industriales (Ruiz-Hitzky y col., 2011). Así, sus aplicaciones en la industria se centran desde su uso como material adsorbente, agentes reológicos en pinturas, grasas y asfaltos, liberación controlada de herbicidas, carga de compuestos poliméricos y preparación de materiales nanocomposites, así como otras aplicaciones avanzadas (Ruiz-Hitzky y col., 2011).

1.1.4.2 Materiales basados en arcillas que incorporan óxidos de hierro

En la naturaleza es muy común encontrar diversos tipos de óxidos y oxihidróxidos de hierro acompañando a las arcillas, lo que generalmente

supone un inconveniente desde el punto de vista de la aplicación de los silicatos. Sin embargo, la incorporación controlada de óxidos de hierro en arcillas puede resultar interesantes con fines aplicativos y en este sentido son conocidas diversas aproximaciones relacionadas, por ejemplo con la formación de arcillas pilareadas, donde se intenta formar de manera controlada óxidos de hierro (Bergaya y col., 1991; Rightor y col., 1991). En estos casos se busca generalmente generar y estabilizar nanopartículas de óxido de hierro entre las láminas de esmectitas a fin de lograr materiales microporosos de interés en procesos catalíticos redox (Letaïef y col., 2003).

Más recientemente se ha explorado la incorporación o generación de nanopartículas de óxidos de hierro en presencia de arcillas, tanto laminares como fibrosas, al objeto de conferir de propiedades magnéticas al material. Así por ejemplo se han llevado a cabo estudios para establecer las propiedades de adhesión de nanopartículas de magnetita a la superficie de una montmorillonita al objeto de generar fluidos magnetoreológicos (Galindo-González, 2009). El empleo de dispersiones coloidales de magnetita en alcohol polivinílico ha permitido modificar montmorillonitas con pilares de alúmina a fin de obtener materiales porosos con comportamiento magnético, si bien la necesidad de estabilizar los pilares por tratamiento térmico a 500°C resultaba en una transformación de la magnetita en $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (Skoutelas y col., 1999). El ensamblado de ambos tipos de nanopartículas resulta más sencillo en presencia de un polielectrolito, como el cloruro de poli(dimetil dialil amonio), utilizado en los procesos LbL para la formación de heteroestructuras multicapa con propiedades magnéticas (Mamedov y Kotov, 2000). Estos últimos materiales son por ejemplo de utilidad para la preparación de *cantilevers* ultrafinos (Hua y col., 2004). La formación de óxidos de hierro a partir de sales de Fe (III) y tratamientos en atmósfera de ácido acético, seguido de un tratamiento térmico posterior fue postulada por Bourlinos y col. (2000) como método para obtener sistemas $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -arcilla que presentaban por un lado propiedades magnéticas y donde el silicato laminar mantenía sus propiedades de cambio iónico, intercalación e hinchamiento originales. Posteriormente otros autores han extendido esta metodología de preparación para preparar diversos materiales nanoestructurados en los que se incorporan nanopartículas

magnéticas a silicatos laminares de tipo esméctico con diversos propósitos, entre los que se incluye el estudio del efecto de la naturaleza del silicato laminar en la microestructura del material (Szabo et al., 2007) o su empleo en la adsorción de contaminantes en aguas (Oliveira y col., 2003; Yu y Yang, 2010).

Diversos tipos de óxidos de hierro han sido también incorporados en las arcillas fibrosas sepiolita y palygorskita. Como se ha comentado en la sección #1.1.3.1 de este capítulo, Esteban-Cubillo y colaboradores (Cubillo y col., 2006; Cubillo y col., 2007) han desarrollado una metodología que permite la estabilización de, entre otro tipo de nanopartículas, óxidos de hierro como magnetita o Fe_2O_3 en sepiolita. En este caso el método de preparación implica un tratamiento en condiciones fuertemente ácidas seguido de un calentamiento a elevada temperatura que puede afectar a la naturaleza del silicato, que es fácilmente alterable en medio ácido liberando iones magnesio y formando sílice. Otros autores han reportado el empleo de métodos de coprecipitación que implican por ejemplo el pretratamiento de palygorskita con $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ en medio ácido seguido de la adición de $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ y adición de amoníaco acuoso para lograr así la precipitación de magnetita que, debido a su tamaño de partícula y/o grado de agregación, muestra un comportamiento típico de material magnético blando (Liu y col., 2008). Otros autores han propuesto la reducción del Fe(III) precipitado a partir de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ sobre palygorskita utilizando como agente reductor etilenglicol y usando un método solvotérmico, obteniéndose en este caso materiales superparamagnéticos de interés en la recuperación de metales preciosos (Mu y col., 2013). Igualmente la coprecipitación de sales de Fe(III) y Fe(II) en medio básico en presencia de palygorskita ha sido propuesta, obteniéndose en este caso materiales que incorporan diversos óxidos y oxihidróxidos de hierro asociados a la arcilla y mostrando un interesante comportamiento magnético a la vez que exhibe propiedades de adsorción de U(VI) en agua (Chen y col., 2013). Una metodología análoga, pero empleando amoníaco acuoso en lugar de NaOH para alcalinizar el medio, ha sido empleada en presencia de la arcilla tubular conocida como halloisita, emparentada con la kaolinita, lográndose en este caso formar nanopartículas de magnetita (Xie y col., 2011).

1.1.5 Propiedades magnéticas de sistemas basados en nanopartículas de magnetita.

Como es sabido la magnetita pertenece a un sistema cristalino cúbico con una estructura de espinela inversa. Los sitios tetraédricos están ocupados por la mitad del Fe^{3+} que existe en la espinela, mientras que la otra mitad del Fe^{3+} , así como el Fe^{2+} ocupan los sitios octaédricos de la espinela (Cornell y Schwertmann, 2003). Con esta estructura, la magnetita presenta un comportamiento ferrimagnético que consiste en un fuerte acoplamiento de los cationes de hierro lo que provoca que se ordenen los momentos magnéticos. Aunque este acoplamiento es debido a una interacción antiferromagnética de los cationes de hierro del sistema existe una anulación de parte de los momentos magnéticos del mismo. Pese a este hecho, el sistema no está compensado y no se consigue anular por completo la magnetización espontánea. Este sistema presenta una magnetización de saturación cuyo valor oscila alrededor de 92-100 emu/g a 300 K. Cuando se estudia el sistema variando la temperatura se puede determinar que existe un punto, llamado temperatura de Curie (T_C), que para la magnetita es de aproximadamente 850K, por encima de la cual el sistema tiene un comportamiento paramagnético y presentando un comportamiento ferrimagnético por debajo de dicha temperatura (Cornell y Schwertmann, 2003).

El ferromagnetismo y/o antiferromagnetismo son fenómenos que se relacionan con la interacción de intercambio $J(\mathbf{s}_i \cdot \mathbf{s}_j)$ de Heisenberg que es isótropa. Es decir, que la respuesta no depende de la orientación del campo magnético respecto a los ejes del cristal. Como experimentalmente se ha observado, la curva de magnetización en si depende de la orientación relativa por lo que entonces debe existir una interacción que manifieste y sea responsable de esta propiedad (Krupička y Novak, 1982; Gubin, 2009).

La energía magnetocristalina está vinculada a la interacción del momento magnético de los átomos con el campo cristalino de la estructura. Desde el punto de vista mecanocuántico se relaciona con la interacción espín-órbita. Al disminuir las dimensiones de las partículas entonces aparece el denominado superparamagnetismo como una propiedad nueva. En este caso particular, aunque la simetría cristalina de la magnetita es cúbica se comporta como un

sistema uniaxial con dos estados, con una barrera relacionada con la constante de anisotropía magnetocristalina (Cullity y Graham, 2009).

Cuando se obtiene un sistema en el que existe una disminución considerable de las dimensiones empiezan a aparecer cambios en las propiedades magnéticas (Cullity y Graham, 2009). Estos cambios magnéticos se evidencian para dos tamaños críticos:

- i) tamaño de transición monodominio-multidominio (D_1), referido a partículas con tamaños por debajo de D_1 , donde la energía necesaria para invertir el sentido del momento magnético es proporcional al volumen de la partícula.
- ii) transición de ferro a superparamagnético (D_2), referido a partículas con dimensiones por debajo de D_2 , donde por encima de una temperatura determinada y en ausencia de campo magnético externo, la energía térmica ($K_B T$) es superior a la E_a por lo que el momento magnético de las partículas se deslocaliza y el sistema entra en un estado superparamagnético.

La magnetización de saturación (m_s) de las partículas también se modifica cuando las dimensiones de la partícula están por debajo de D_2 . Para estas dimensiones los efectos de superficie juegan un papel fundamental en el valor de m_s que está descrito por la ecuación $m_s = M_s \left(\frac{D-r}{D} \right)^3$ donde, M_s es la magnetización del material masivo a temperatura ambiente ($M_s = 84 \text{ emu/g}$), r el espesor de la capa superficial de átomos desordenada y D es el diámetro de partícula (Cullity y Graham, 2009). Con estas dimensiones también se ve afectada la energía de interacción entre las partículas, donde cada partícula se comporta como un dipolo magnético y la interacción entre ellas depende del tamaño, por lo que esta interacción pasa a ser relevante en el sistema. Este mecanismo de interacción influye considerablemente en la formación de los ferrofluidos de interés especial en esta Tesis Doctoral.

En partículas de magnetita con dimensiones inferiores a D_2 en presencia de un campo magnético externo, se produce una orientación de éstas en sentido del campo aplicado y presentando magnetización de saturación sin que se

evidencie magnetización remanente a 300 K. Cuando se estudia la magnetización del sistema con la temperatura (FC y ZFC) se puede determinar la temperatura por encima de la cual el sistema tiene un comportamiento superparamagnético y por debajo de la cual en el sistema vuelven a predominar las interacciones magnéticas teniendo un comportamiento ferrimagnético. Esta temperatura se define como temperatura de bloqueo (T_B) y su valor depende del tamaño de la partícula según la relación:

$$K_a \cdot V = 25 \cdot K_B \cdot T_B$$

donde K_a es la constante de anisotropía, V es el volumen de la partícula y K_B la constante de Boltzman (Cullity y Graham, 2009).

También existe una dependencia entre el tamaño de partícula y el valor de susceptibilidad dado por la ecuación:

$$\chi = \frac{\mu_0 \cdot m_s^2}{3k_B T} \cdot V$$

donde μ_0 es la permeabilidad en el vacío con valor de $4\pi \cdot 10^{-7} \text{ NA}^{-2}$.

Otro de los parámetros que cambia con la disminución del tamaño de las nanopartículas es el campo coercitivo (H_c). Para tamaños de partícula por debajo de D_1 se pierden los dominios magnéticos. Estos dominios en los sistemas con tamaños mayores que D_1 tienen un mecanismo de magnetización que viene dado por el movimiento de los dominios, si bien en estos casos H_c varía poco con el tamaño de partícula. Para los sistemas con dimensiones menores que D_1 los valores de H_c varían drásticamente con la temperatura siguiendo la ecuación (Jiles, 1998; Leslie-Peleck y Rieke, 1996).

$$H_c = \frac{2K_V}{M_s} \left(1 - 5 \cdot \sqrt{\frac{K_B T}{K_V V}} \right)$$

Para dimensiones de partículas iguales o inferiores a D_2 , la coercitividad H_c se hace nula ya que el sistema entra en un régimen superparamagnético a temperaturas superiores a T_B .

1.2 Objetivos. Hipótesis de trabajo

El objetivo principal de esta Tesis Doctoral se ha centrado en la preparación de materiales funcionales nanoestructurados dotados de propiedades magnéticas y sintetizados mediante ensamblado de distintos sustratos inorgánicos porosos con nanopartículas (NPs) de magnetita. De esta manera los materiales obtenidos presentan simultáneamente las propiedades de adsorción características del sólido poroso y las propiedades superparamagnéticas típicas de las NPs de magnetita.

Para lograr este objetivo debe desarrollarse una metodología explorando y optimizando procedimientos de anclaje de las NPs de magnetita a los diferentes sólidos porosos, tratando de no afectar considerablemente propiedades de estos materiales con objeto de preservar sus características de adsorción.

Una vía para alcanzar el ensamblado tiene como base considerar de manera ideal a los ferrofluidos como una aproximación a una disolución en la que el adsorbato estuviera en este caso constituido por nanopartículas de magnetita modificadas mediante tratamiento con tensioactivos. Esta funcionalización sería capaz de dotar a las nanopartículas inorgánicas de un carácter organofílico permitiendo su dispersión en medios orgánicos (disolventes) dando lugar a ferrofluidos estables. La interacción de ferrofluidos con sólidos porosos dotados de características adsorbentes, podría tener un efecto equivalente al de un fenómeno de adsorción a partir de una disolución. En el presente caso, en lugar de la adsorción de especies atómicas o moleculares, tendríamos la posibilidad de fijar o depositar nanopartículas sobre la superficie de dicho sólido y si operamos en medios suficientemente diluidos, podrían hipotéticamente lograrse depósitos homogéneos de las nanopartículas tras la eliminación del disolvente. La presencia de grupos hidroxilo en la superficie de sólidos de tipo silícico (sílice y silicatos) podría ser crucial para conseguir un anclaje eficiente de nanopartículas basadas en óxidos y oxihidróxidos metálicos y dotar así de estabilidad a los materiales resultantes, especialmente si se procede con activación térmica para favorecer los fenómenos de inmovilización de las nanopartículas. Por otra parte, si este recubrimiento no fuera completo, el sólido resultante conservaría centros de adsorción aptos para comportarse todavía

como un adsorbente, si bien reduciendo su capacidad inicial de adsorción al encontrarse saturados los correspondientes centros activos por las nanopartículas asociadas al mismo. La inclusión de nanopartículas de magnetita dotaría al sólido de propiedades magnéticas, por lo que estos procedimientos pueden preverse como alternativas prometedoras a los métodos de preparación de materiales multifuncionales.

Disponer de materiales nanoparticulados multifuncionales mostrando por ejemplo propiedades adsorbentes y propiedades superparamagnéticas representa un indudable interés para conseguir diversas aplicaciones avanzadas entre las cuales puede citarse la adsorción y eliminación de contaminantes en medio acuosos, o la recuperación de catalizadores, de sistemas enzimáticos y de otros componentes bioactivos de interés en remediación medioambiental, biomedicina y enriquecimiento de metales y compuestos de uso industrial. Por tanto, uno de los objetivos principales de esta Tesis consiste igualmente en el estudio de las propiedades de materiales multifuncionales adsorbentes/ superparamagnéticos y de ensayar sus posibles aplicaciones medioambientales, así como su potencial uso en otros campos relacionados con la demanda tecnológica asociada a los diversos sectores socioeconómicos.

Bibliografía

- Aranda, P., Belver, C., Ruiz-Hitzky, E. (2015) "Hybrid nanoarchitectures by sol-gel from silica and silicate building blocks" Cap. 14, pag. 443–470 en *The Sol-Gel Handbook: Synthesis, Characterization and Applications*, First Edition, Vol. 1, D. Levy & M. Zayat eds., Wiley-VCH, Weinheim.
- Avérous, L., Pollet, E., eds. (2012) "*Environmental Silicate Nano-biocomposites*", Springer-Verlag, Londres.
- Berekaa, M.M. (2015) "Nanotechnology in food industry; advances in food processing, packaging and food safety". *Int.J.Curr.Microbiol.App.Sci*, **4 (5)**, 345-357.
- Bergaya, F., Hassoun, N., Gatinéau, L., Barrault, J. (1991) « Mixed Al –Fe Pillared laponites: Preparations, Characterisation and Catalytic Proprieties" in *Syngas Conversion in Preparation of Catalysts*, V. Elsevier, Amsterdam
- Bergaya, F., Lagaly, G. (2006) General introduction: Clays, clay minerals, and clay science. Pp. 18. In F.e.a. Bergaya, Ed. *Handbook of Clay Science*, Developments in Clay Science, Amsterdam.

- Bergna, H.E. The colloid chemistry of silica. *Proceedings of the CONF-900802*, Washington, DC (United States), 1994, American Chemical Society.
- Berlanga- Mora, I. (2013) "*Síntesis y caracterización de nanomateriales 0d, 1d y 2d*". Tesis Doctoral, Universidad Autónoma de Madrid, Madrid.
- Bourlinos, A.B., Karakassides, M.A., Simopoulos, A., Petridis, D. (2000) "Synthesis and Characterization of Magnetically Modified Clay Composites". *Chem. Mater.*, **12**, 2640-2645
- Brauner, K., Preisinger, A. (1956) "Structure of sepiolite". *Miner. Petr. Mitt*, **6**, 120-140.
- Cao, G. (2004) Nanostructures and nanomaterials. Pp., Imperial College Press.
- Castro Smirnov, F.A. (2014) "Physicochemical characterization of DNA-based bionanocomposites using nanofibrous clay minerals. Biological applications" *Tesis Doctoral*, Université Paris-Sud, Orsay.
- Chen, L., Xu, J., Hu, J. (2013) "Removal of U(VI) from aqueous solutions by using attapulgite/iron oxide magnetic nanocomposites". *Radioanal. Nucl. Chem.* **297**, 97–105.
- Colombo, M., Carregal-Romero, S., Casul, M.F., Gutiérrez, L., Morales, M-P., Böhm, I.B., Heverhagen, J.T., Prosperi, D., Parak, W.J. (2012) "Biological applications of magnetic nanoparticles", *Chem. Soc. Rev.*, **41**, 4306–4334
- Cornell, R.M., Schwertmann, U. (2003) The iron oxides. Pp. 121. In W.-V.V.G.C. KGaA, Ed.
- Cottet, L., Almeida, C.A.P., Naidek, N., Viante, M.F., Lopes, M.C., Debacher, N.A. (2014) "Adsorption characteristics of montmorillonite clay modified with iron oxide with respect to methylene blue in aqueous media". *Appl. Clay Sci.* **95**, 25–31.
- Darder, M. Aranda, P. Ruiz-Hitzky, E. (2007) "Bionanocomposites: a new concept of ecological, bioinspired and functional hybrid materials", *Adv. Mater.* **19**, 1309-1319.
- Davis, M.E. (1992) *Chem. Ind.*, **4**, 137-139.
- Deng, Y., Deng, C., Qi, D., Liu, C., Liu, J., Zhang, X., Zhao, D. (2009) "Synthesis of Core/Shell Colloidal Magnetic Zeolite Microspheres for the Immobilization of Trypsin", *Adv. Mater.*, **21**, 1377–1382
- Esteban-Cubillo, A., Tulliani, J. M., Pecharromán, C., Moya, J. S. (2007) Iron-oxide nanoparticles supported on sepiolite as a novel humidity sensor. *Journal of the European Ceramic Society*, **27**, 1983–1989.
- Filipponi, L., y Sutherland, D. (2013) "Nanotechnologies: Principles, applications, implications and hands-on activities". Pp. 416. In E.C.D.-G.f.R.a.I.I.t.N. programme., Ed, Luxembourg.
- Galan, E. (1996) "Properties and applications of palygorskite-sepiolite clays". *Clay Minerals*, **31** 443-453.
- Galindo-González, C., Feinberg, J.M., Kasama, T., Gontard L.C., Kósa, J., Duran, J.D.G., Gil, J.E., Harrison, R.J., Dunin-Borkowski, R.E. (2009) "Magnetic and microscopic characterization of magnetite nanoparticles adhered to clay surfaces", *American Mineralogist*, **94**, 1120-1129

- García-Cerda, L.A., Rodríguez-Fernández, O. S., Betancourt-Galindo, R., Saldívar-Guerrero, R. . (2003) Síntesis y propiedades de ferrofluidos de magnetita. *Sociedad Mexicana de Ciencia de Superficies y de Vacío*, **16**, 28-31.
- Gleiter, H. (2000) "Nanostructured materials: Basic concepts and microstructure". *Acta mater.*, **48**, 1-29.
- Gómez, A. (2009) *Preparación de nanopartículas magnéticas uniformes y de alta cristalinidad*. Tesis Doctoral, Universidad Complutense de Madrid, Madrid.
- Guggenheim, S., Martin, R. T. (1995) Definition of clay and clay mineral: Joint report of the aipea nomenclature and cms nomenclature committees. *Clays and Clay Minerals*, **43**, 255-256.
- Gutiérrez, L., Costo, R. Grüttner, C., Westphal, F., Gehrke, N., Heinke, D., Fornara, A., Pankhurst, Q. A., Johansson, C., Veintemillas-Verdaguer S., Morales*, M. P. (2015) "Synthesis methods to prepare single- and multi-core iron oxide nanoparticles for biomedical applications", *Dalton Trans.*, **44**, 2943–2952
- Hernando, A. (2007) Nanotecnología y nanopartículas magnéticas: La física actual en lucha contra la enfermedad. *Real Academia de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales.España*, **101**, 321-327.
- Hibino, T., Tsunashima, A., Yamazaki, A., Otsuka, R. (1995) "Model calculation of sepiolite surface areas". *Clays and Clay Minerals*, **43 (4)**, 391-396.
- Horst, M.F., Lassalle, V., Ferreira, M.L. (2015) "Nanosized magnetite in low cost materials for remediation of water polluted with toxic metals, azo- and antraquinonic dyes", *Front. Environ. Sci. Eng.* **9**, 746–769
- Hradil, D., Grygara, T., Hradilova, J., Bezdic̣ka, P. . (2003) Clay and iron oxide pigments in the history of painting. *Revista Ciencia Directa*, **22**, 223-236.
- Hua, F., Cui, T., Lvov, Y.M. (2004) "Ultrathin Cantilevers Based on Polymer/Ceramic Nanocomposite Assembled through Layer-by-Layer Adsorption", *Nano Lett.*, **4**, 2004, 823-825.
- Jitianu, A., Raileanu, M., Crisan, M., Predoi, D., Jitianu, M., Stanciu, L., Zaharescu, M. (2006) "Fe₃O₄-SiO₂ nanocomposites obtained via alkoxide and colloidal route", *J. Sol-Gel Sci, Techn.* **40**, 317–323.
- Kekalo, K., Agabekov, V., Zhavnerko, G., Shutava, T., Kutavichus, V., Kabanov, V., Goroshko, N. (2007) Magnetic nanocomposites for sorbents and glue layers. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **311**, 63-67.
- Kim, D.K., Zhang, Y., Voit, W., Rao, K. V., Muhammed, M. (2001) "Synthesis and characterization of surfactant-coated superparamagnetic monodispersed iron oxide nanoparticles". *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **225**, 30-36.
- Koriche, Y., Darder, M., Aranda, P., Semsari, S., Ruiz-Hitzky, E. (2014) "Bionanocomposites based on layered silicates and cationic starch as eco-friendly adsorbents for hexavalent chromium removal" *Dalton Trans.* **43**, 10512–10520.
- Krupička, S., Novak, P. . (1982) Handbook of ferromagnetic materials. Pp. *Oxide spinels*, 4.

- kumar, J.R., Sagar, E.G., Chandra, S. B., Kumar, B. R., Sudhana, C. M. (2011) Nanomedicine and drug delivery. Revolution in health system. *Journal of Global Trends in Pharmaceutical Sciences*, **2**, 21-30.
- Laurent, S., Forge, D., Port, M., Roch, A., Robic, C., Elst, L.V., Muller, R.N. (2008) "Magnetic iron oxide nanoparticles: synthesis, stabilization, vectorization, physicochemical characterizations, and biological applications", *Chemical Reviews*, **108**, 2064-2110
- Letaief, S., Casal, B., Aranda, P., Martin-Luengo, M.A., Ruiz-Hitzky, E. (2003) "Fe-containing pillared clays as catalysts for phenol hydroxylation", *Appl. Clay Sci.* **22**, 263-277.
- Lin, Y., Fryxell, G., Wu, H., Engelhard, M. (2001) "Selective sorption of cesium using self assembled monolayers on mesoporous supports". *Environmental Science and Technology*, **19**, 3962-3966.
- Liu, H., Chen, W., Liu, C., Liu, Y., Dong, C. (2014) "Magnetic mesoporous clay adsorbent: Preparation, characterization and adsorption capacity for atrazine". *Microporous and Mesoporous Materials* **194**, 72-78.
- Liu, Y., Liu, P., Su, Z., Li, F., Wen, F. (2008) "Attapulgite-Fe₃O₄ magnetic nanoparticles via co-precipitation technique". *Applied Surface Science* **255**, 2020-2025.
- Loayza, C., Luisa, M. "Estudio mineralógico de suelos agrícolas por espectrometría Mössbauer."
- Mackenzie, R.C. (1959) "The classification and nomenclature of clay minerals". *Clay Mineral Classification*, 52-66.
- Mamedov, A.A., Kotov, N.A. (2000) "Free-Standing Layer-by-Layer Assembled Films of Magnetite Nanoparticles", *Langmuir* **16**, 5530-5533
- Mann, S., Burkett, S., Davis, S., Fowler, C., Mendelson, N., Sims, S., Walsh, D., Whilton, N. (1997) Sol-gel synthesis of organized matter. *Chem. Mater.*, **9**.
- Martin, L., Knobel, M., Marcelo, J. (2003) Propiedades magnéticas de sistemas nanocristalinos: Conceptos básicos. Pp. 9. *Revista Cubana de Física*, 20.
- Martín-Gago, J.A., Briones, C., Casero, E., Junquera, E., Serena, P.A. (2008) Nanociencia y nanotecnología. Entre la ciencia ficción del presente y la tecnología del futuro. Pp. 248. In F.E.p.I.C.y.I. Tecnología, Ed.
- Matutes, J., González, M. P., Miki, M., Ayala, O. (1999) Synthesis and study of a magnetic fluid. *Materials Science Forum*, **302-303**, 455-459.
- Mittal, V. ed. (2011) *Nanocomposites with Degradable Properties: Synthesis, Properties and Future Perspectives*, Oxford University Press Inc., Nueva York.
- Morán, J.L., y, Rodríguez, J. L. (2012) Los materiales nanoestructurados. Sus propiedades y aplicaciones en la revolución científica y tecnológica del siglo xxi Pp. 152.
- Moya, J.S., Esteban-Cubillo, A., Pecharroman, C., Montanaro, L., Tullian, J. M., Negro, A. (2007) Sensor de humedad basado en nanopartículas de óxido de hierro soportadas en sepiolita. Pp. In C.S.d.I. Científicas, Ed. 2007, España.
- Mu, B., Kang, Y., Wang, A. (2013) "Preparation of a polyelectrolyte-coated magnetic attapulgite composite for the adsorption of precious metals". *J. Mater. Chem. A*, **1**, 4804-4811.

- Nikalje, A.P. (2015) "Nanotechnology and its applications in medicine". *Med. chem.*, **5** (2), 081-089.
- Oliveira, L.C.A., Rios, R.V.R.A. Fabris, J.D., Sapag, K., Garg, V.K., Lago, R.M. (2003) "Clay–iron oxide magnetic composites for the adsorption of contaminants in water". *Applied Clay Science*, **22** 169– 177.
- Pecharromán, C., Esteban-Cubillo, A., Montero, I., Moya, J.S. (2006) "Monodisperse and Corrosion-Resistant Metallic Nanoparticles Embedded into Sepiolite Particles for Optical and Magnetic Applications". *J. Am. Ceram. Soc.*, **89**, 3043–3049
- Preisinger, A. (1961). Sepiolite and related compounds: its stability and application. National Conference on Clays and Clay Minerals. Austin, Texas. **10**: 365-371.
- Rightor, E.G., Tzou, M.S., Pinnavia, T.J., (1991) "Iron oxide pillared clay with large gallery height: synthesis and properties as a Fisher–Tropsch catalyst". *J. Catal.* **130**, 29– 40
- Roszek, B., de Jong, W. H., Geertsma, R. E. (2005) "Nanotechnology in medical applications: State-of-the-art in materials and devices" Pp. 123.
- Ruiz-Hitzky, E. (2001) "Molecular access to intracrystalline tunnels of sepiolite". *J. Mater. Chem.*, **11**, 86-91.
- Ruiz-Hitzky, E., Aranda, P. (2000) "Electroactive Polymers Intercalated in Clays and Related Solids" Capítulo 2 del libro *Polymer-Clay Nanocomposites*, pág. 19–46, T.J. Pinnavaia & G.W. Beall, Eds., John Wiley & Sons, West Sussex.
- Ruiz-Hitzky, E., Aranda, P. (2014) "Novel architectures in porous materials based on clays". *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **70**, 307–316.
- Ruiz-Hitzky, E., Aranda, P. y Serratosa, J. M. (2004) "Clay-organic interactions: Organoclay complexes and polymer-clay nanocomposites" Pp. 91-154. In K.A.C.y.P.D. Eds.: S. Aucherbach, Ed. *Handbook of Layered Materials*, Marcel Dekker, Nueva York.
- Ruiz-Hitzky, E., Aranda, P., Álvarez, A., Santarén, J., Esteban-Cubillo, A. (2011a) Advanced materials and new applications of sepiolite and palygorskite. Pp. 60. In D.i.C. Science, Ed, 3.
- Ruiz-Hitzky, E., Aranda, P., Darder, M. (2008) "*Bionanocomposites*", Capítulo en la *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, John Wiley & Sons, pp 1–28, 2008 (<http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/0471238961.bionruiz.a01/abstract>). Publicado on-line 17/10/2008.
- Ruiz-Hitzky, E., Aranda, P., Darder, M., Rytwo, G. (2010) "Hybrid materials based on clays for environmental and biomedical applications", *J. Mater. Chem.* **20**, 9306-9321.
- Ruiz-Hitzky, E., Aranda, P., Gonzalez-Alfaro, Y. (2011b) Procedimiento de obtención de materiales con comportamiento superparamagnético. Pp. In C.S.d.I. Científicas, Ed, España.
- Ruiz-Hitzky, E., Ariga, K., Lvov Y. eds. (2007) "*Bio-Inorganic Hybrid Nanomaterials: Strategies, Synthesis, Characterization and Application*", Wiley-VCH, Weinheim.
- Ruiz-Hitzky, E., Darder, M., Fernandes, F.M., Wicklein, B., Alcântara, A.C.S., Aranda, P. (2013) "Fibrous clays based bionanocomposites", *Prog. Polym. Sci.* **38**, 1392-1414.

- Ruiz-Hitzky, E., Darder, M., Wicklein, B., Alcántara, A.C.S., Aranda, P. (2015) "Recent advances of fibrous clay-based nanocomposites" *Advances in Polymer Science*, **267**, pag. 39–86.
- Ruiz-Hitzky, E., Fernandes, F.M. Eds. (2013) *Special Issue on "Progress in Bionanocomposites: from green plastics to biomedical applications"* Edited by, *Pogr. Polym. Sci.* **38**, Issues 10–11, 1389-1772.
- Salata, O.V. (2004) Applications of nanoparticles in biology and medicine. *Journal of Nanobiotechnology*, **2**, 6.
- Santaren, J., Sanz, J., Ruiz-Hitzky, E., . (1990) Structural fluorine in sepiolite *Clays and Clay Minerals*, **38**, 63-68.
- Satterfield, C.N. (1980) Heterogeneous catalysis in practice. Pp., McGraw-Hill, New York.
- Shao, M., Ning, F., Zhao, J., Wei, M., Evans, D.G., Duan, X. (2012) "Preparation of Fe₃O₄@SiO₂@Layered Double Hydroxide Core-Shell Microspheres for Magnetic Separation of Proteins", *J. Am. Chem.Soc.*, **134**, 1071–1077.
- Siegel, R.W. (1993) Nanostructured materials -mind over matter-. *NANOSTRUCTURED MATERIALS*, **3**, 1-18.
- Sing, K.S.W. (1985) "Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity". *Pure Appl. Chem*, **57**, 603—619.
- Skoutelas, A.P. , Karakassides, M.A. Petridis, D. (1999) "Magnetically Modified Al₂O₃ Pillared Clays" *Chem. Mater.*, **11**, 2754-2759.
- Szabó, T., Bakandritsos, A., Tzitzios, V., Papp, S., Korosi, L., Galbacs, G., Musabekov, K., Bolatova, D., Petridis, D., Dekany, I. (2007) "Magnetic iron oxide/clay composites: effect of the layer silicate support on the microstructure and phase formation of magnetic nanoparticles". *Nanotechnology*, **18**, 285602 (9pp).
- Tartaj, P., Morales, M. P., Veintemillas-Verdaguer, S., González-Carreño, T., Serna, C. (2003). "The preparation of magnetic nanoparticles for applications in biomedicine." *Journal Of Physics D: Applied Physics* **36**: R182–R197.
- Teja, A.S., Koh, P. Y. (2009) Synthesis, properties, and applications of magnetic iron oxide nanoparticles. *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials*, **55**, 22-45.
- Tiwari, J.N., Tiwari, R. N., Kim, K. S. . (2012) "Zero-dimensional, one-dimensional, two-dimensional and three-dimensional nanostructured materials for advanced electrochemical energy devices". *Progress in Materials Science*, **57**, 724-803.
- Toro, J.A. (2001) *Propiedades magnéticas tipo vidrio de espín en materiales aleados mecánicamente*. Tesis Doctoral, Universidad de Castilla –La Mancha.
- Woo, K., Hong, J., Choi, S., Lee, H. W., Ahn, J. P., Sung, C., Won, S. . (2004) "Easy synthesis and magnetic properties of iron oxide nanoparticles". *Chem. Mater.*, **16**, 2814-2818.
- Wu, W., He, Q., Jiang, C. . (2008) Magnetic iron oxide nanoparticles: Synthesis and surface functionalization strategies. *Nanoscale Res Lett*, **3**, 397–415.
- Xia, H., Lin, C., Zhou, C., Beltramini, J., Tong, D., Yu, W. . (2010) "A magnetic zeolitic nanocomposite from occlusion of silica-coated iron species by crystalline titanosilicate-1". *Materials Letters*, **64**, 2752–2754.

- Xie, Y., Qian, D., Wu, D., Ma, X. (2011) "Magnetic halloysite nanotubes/iron oxide composites for the adsorption of dyes". *Chemical Engineering Journal*, **168**, 959–963.
- Xu, J.-K., Zhang, F.-F., Sun, J.-J., Sheng, J., Wang, F., Sun, M. (2014) "Bio and Nanomaterials Based on Fe_3O_4 ", *Molecules* **19**, 21506-2152
- Yu, J., Yang, Q.-X. (2010) "Magnetization improvement of Fe-pillared clay with application of polyetheramine". *Applied Clay Science*, **48**, 185–190.
- Zhang, L., Dong, W.-F., Sun, H.-B. (2013) "Multifunctional superparamagnetic iron oxide nanoparticles: design, synthesis and biomedical photonic applications", *Nanoscale*, **5**, 7664–7684.
- Zheng, W., Gao, F., Gu, H., . (2005) "Magnetic polymer nanospheres with high and uniform magnetite content". *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **288**, 403–410.

Capítulo 2

Parte experimental: materiales y métodos

2.1. Materiales de partida.

- 2.1.1. Arcillas laminares.
- 2.1.2. Sepiolita.
- 2.1.3. Otros soportes porosos.
- 2.1.4. Otros reactivos utilizados.

2.2. Métodos experimentales.

- 2.2.1. Síntesis de nanopartículas de óxido de hierro.
- 2.2.2. Síntesis de nanopartículas de magnetita con diferentes tensioactivos.
- 2.2.3. Preparación de materiales nanoestructurados superparamagnéticos por ensamblado de nanopartículas de magnetita a sólidos porosos.
- 2.2.4. Tratamiento térmico de los materiales nanoestructurados sepiolita-magnetita obtenidos por infiltración de un ferrofluido.
- 2.2.5. Preparación de materiales nanoestructurados asociados a espumas de zeína.

2.3. Técnicas de caracterización.

2.4. Metodologías aplicadas en la caracterización de propiedades de los materiales preparados.

2.1. Materiales de partida

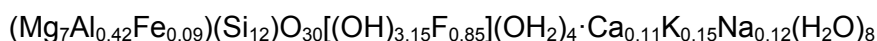
En este trabajo se han preparado diversos materiales nanoestructurados con propiedades superparamagnéticas basados en el ensamblado de nanopartículas (NPs) de magnetita con silicatos naturales del tipo de las arcillas al objeto de que actúen como soportes de dichas NPs. En concreto se ha trabajado con una arcilla laminar del grupo de las esmectitas, como es la montmorillonita, así como con sepiolita, una arcilla de morfología fibrosa. A continuación se detallan las características más relevantes de las arcillas empleadas.

2.1.1. Arcillas laminares

En este estudio se ha trabajado con una montmorillonita procedente de Wyoming (Estados Unidos) ampliamente referenciada en Ciencia y Tecnología de Arcillas, que posee una CEC de 0,93 mEq/g y que comercializa la empresa Southern Clay Products (Rockwood Company, Texas, EEUU) con el nombre de Cloisite®. Por un lado se ha trabajado con la arcilla que contiene Na⁺ como catión interlamilar, Cloisite®Na (en este trabajo identificada como “CloNa”). Además, se ha utilizado la arcilla modificada con una sal de amonio cuaternario, que contiene un radical metilo, 2 radicales hidroxietilo y una cadena alquílica estadística que puede contener entre 14 y 18 átomos de carbono (65% C18, 30% C16, 5% C14), comercializada como Cloisite®30B, y abreviada en este trabajo como Clo30B.

2.1.2. Sepiolita

En este trabajo se ha empleado una sepiolita procedente de los depósitos de Vallecas-Vicálvaro en Madrid (España). Una fórmula típica de este tipo de sepiolitas es la reportada por Santarén y colaboradores (Santarén y col., 1990):



En concreto se ha usado un producto comercializado por la empresa TOLSA S.A. con el nombre de Pangel S9, caracterizado por poseer un contenido muy elevado (>95%) de sepiolita pura, que ha sido tratada en procesos especiales

de molienda para dar lugar a un producto que presenta unas condiciones adecuadas para la formación de geles altamente viscosos en agua.

2.1.3. Otros materiales porosos

Además de las arcillas anteriormente comentadas, en este trabajo se han empleado también otros sólidos porosos como soportes de nanopartículas (NPs) de óxido de hierro para el desarrollo de adsorbentes con propiedades superparamagnéticas. En concreto se ha trabajado con una gel de sílice tipo Merck 60 suministrada por la casa Merck, una zeolita ZSM5 preparada por el Prof. G. Poncelet de la Universidad Católica de Lovaina (Lovaina La Nueva, Bélgica), una sílico-alúmina comercial denominada LA-3P adquirida a la empresa Ketjen, y dos tipos de carbones activos, uno en forma de pastillas (pellets) de tipo Norit RO 0.8 de Sigma-Aldrich, y otro en polvo de nombre Fluesorb B procedente de Chemviron Carbon.

2.1.4. Otros reactivos utilizados

En los procesos de preparación, caracterización físico-química y estudios de aplicaciones de los distintos materiales nanoestructurados preparados en este trabajo se han empleado además otros productos, reactivos y disolventes, cuya procedencia y características principales se recogen en las Tablas 2.1, 2.2 y 2.3.

Tabla 2.1. Reactivos empleados en la síntesis de nanopartículas de óxido de hierro y en la obtención de los distintos materiales nanoestructurados.

Producto (siglas en inglés en su caso)	Fórmula	Pureza (%)	Suministrador
Cloruro de hierro (III) hexahidratado	$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	≥99	Sigma-Aldrich
Sulfato de hierro (II) heptahidratado	$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	≥99	Sigma-Aldrich
Hidróxido de amonio, en solución acuosa	NH_4OH	28	Fluka
Ácido oleico	$\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{O}_2$	≥99	Sigma-Aldrich
Hidróxido de tetraetilamonio (TEAH), sol. acuosa	$\text{C}_8\text{H}_{20}\text{N}(\text{OH})$	35	Sigma-Aldrich
Hidróxido de tetrabutilamonio (TBAH), sol. acuosa	$\text{C}_{16}\text{H}_{36}\text{N}(\text{OH})$	40	Fluka
Hidróxido de tetrapropilamonio (TPAH), sol. acuosa	$\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{N}(\text{OH})$	1 M	Sigma-Aldrich
Hidróxido de tetrametilamonio (TMAH), sol. acuosa	$\text{C}_4\text{H}_{12}\text{N}(\text{OH})$	25	Sigma-Aldrich
Hidróxido de benciltrimetilamonio (BTMAH), sol. acuosa	$\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{N}(\text{OH})$	40	Fluka
Cloruro de sodio	NaCl	98%	Sigma-Aldrich
Ácido clorhídrico	HCl	37%	Sigma-Aldrich
Ferricianuro de potasio	$\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	99%	Carlo Erba,

Tabla 2.2. Disolventes empleados en este trabajo.

Producto	Fórmula	Pureza	Suministrador
Agua bidestilada	H ₂ O	Milli Q	--
Acetona	CH ₃ COCH ₃	lavado	COR QUIMICA S.L.
Heptano	CH ₃ (CH ₂) ₅ CH ₃	≥99%	Fluka

Tabla 2.3. Reactivos específicos empleados en este trabajo para el estudio de propiedades y aplicaciones de los materiales preparados.

Producto	Fórmula	Pureza	Suministrador
Cloruro de cesio	CsCl	≥99%	Merck
Azul de metileno	C ₁₆ H ₁₈ ClN ₃ S·3H ₂ O	RPE	Carlo Erba
Ácido nítrico	HNO ₃	69,5%	Laporte (SOPRELEC SA)
Nitrato de cesio	CsNO ₃	≥99%	Merck
Fenol cristalizado	C ₆ H ₆ O	PS.	Panreac
Peróxido de hidrógeno	H ₂ O ₂	33%	Panreac
Titanio (IV) oxisulfato	TiOSO ₄	>99%	Sigma-Adrich
Cloruro de hidroxilamina	NH ₂ OH·HCl	>99%	Sigma-Adrich
o-Fenantrolina	C ₁₂ H ₈ N ₂	puris.	Panreac
Metanol	CH ₄ O	PRS.	Panreac
Ácido acético glacial	C ₂ H ₄ O ₂	99,99%	Sigma-Adrich
Ácido fosfórico	H ₃ PO ₄	85%	Merck
Ftalato ácido de potasio	KC ₈ H ₅ O ₄	99,95%	Sigma-Adrich
Carbonato sódico anhidro	Na ₂ CO ₃	PA.	Panreac
Bicarbonato sódico anhidro	NaHCO ₃	PRS.	Merck
Sal sódica del ácido 2-metil-4-cloro-fenoxiacético (MCPA)	NaC ₈ H ₅ Cl ₂ O ₃	95%	Sigma-Adrich

2.2. Métodos experimentales.

2.2.1. Síntesis de nanopartículas de óxido de hierro.

Existe un creciente interés en el desarrollo de nanopartículas (NPs) de óxido de hierro en fase magnetita (Fe₃O₄), debido a su amplio número de potenciales aplicaciones que van desde el transporte dirigido de medicamentos hasta la extracción selectiva de contaminantes. Este creciente interés ha provocado que su preparación sea abordada a partir de numerosos métodos de síntesis fundamentalmente al objeto de poder controlar la dispersión de tamaño de partícula, a la forma de la misma o la presencia de modificantes superficiales. Entre los métodos de preparación más habituales se encuentra el de coprecipitación en medio acuoso a partir de sales de hierro (II) y (III) con (Zheng

y col., 2005) en presencia o no de tensioactivo en el medio (Kekalo y col., 2007), la descomposición de distintos precursores de hierro en medio orgánico y en presencia de tensioactivos (Rockenberger y col., 1999; Roca y col., 2006) o mediante técnicas electroquímicas (Cabrera y col., 2008). En este trabajo se ha utilizado el método de coprecipitación en medio acuoso debido a que es el más sencillo de aplicar, permite trabajar en medio acuoso donde pueden dispersarse los sólidos porosos a los que se intenta ensamblar las NPs y además permitiría un más fácil escalado con vistas a preparaciones para aplicaciones industriales. En concreto en este trabajo se han preparado NPs de magnetita por precipitación a un pH controlado de sales de los cationes Fe^{2+} y Fe^{3+} en presencia de un agente tensioactivo (esquemmatizado en Fig. 2.1) para favorecer tanto la formación como la estabilidad, y además evitar en lo posible la aglomeración de NPs de tamaño por debajo de 10 nm a fin de garantizar la presencia de superparamagnetismo a temperatura ambiente.

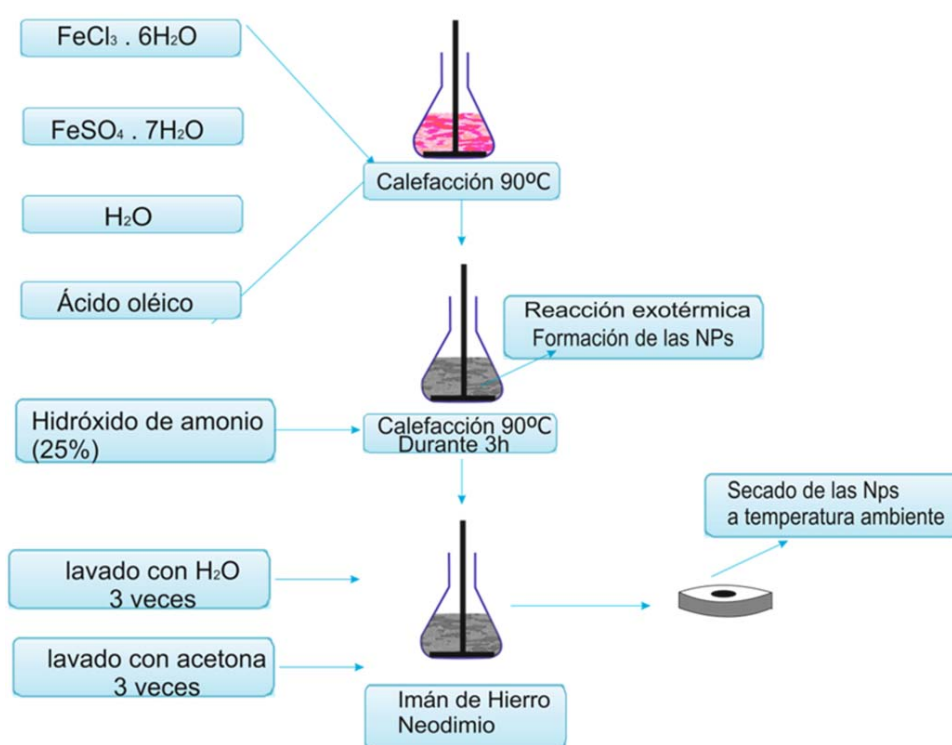


Figura 2.1 Diagrama de la síntesis de NPs por coprecipitación

2.2.2. Síntesis de nanopartículas de magnetita con diferentes tensioactivos

Se han sintetizado NPs de Fe_3O_4 mediante el método de coprecipitación descrito por Zheng y colaboradores (Zheng y col., 2005) del que se han modificado algunas de las condiciones experimentales para su preparación. En nuestro caso, se han mezclado 4,86 g de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 3,34 g de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ adicionando 40 ml de H_2O bidestilada. Esta disolución se mantuvo a 90°C en un baño de aceite de silicona con agitación mecánica a 164 rpm utilizando como agitador una varilla de vidrio. Tras la estabilización de la temperatura se adicionó una mezcla de hidróxido amónico a la cual se incorporó uno de los tensioactivos siguientes: TEAH, TBAH, TPAH, TMAH y BTMAH (véase Fig. 2.2).

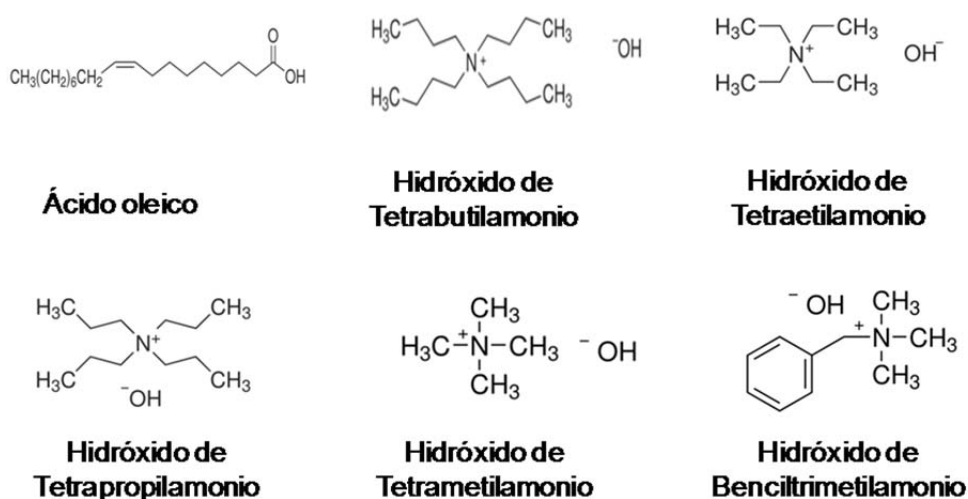


Figura 2. 2 Fórmulas de los tensioactivos utilizados

La mezcla está formada por 12 ml de hidróxido amónico (28% de pureza) al 25 % con un volumen añadido para cada uno de los tensioactivos indicados. En el caso del ácido oleico, este se incorporó directamente junto con las sales de hierro añadiendo posteriormente el hidróxido amónico (González y col., 2011; Ruiz-Hitzky y col., 2011). Tras su adición se observó una reacción rápida dando como resultado un precipitado de color negro. Se mantuvo la reacción a 90°C durante 3h con agitación continua. Posteriormente se recuperó el sólido con un

imán de hierro-neodimio de geometría cilíndrica (con unas dimensiones de 50 mm de diámetro y 5 mm de espesor) y se lavó con agua bidestilada hasta alcanzar un pH neutro en las aguas de lavado. Este sólido resultante se lavó nuevamente, en este caso con 50 ml de acetona para retirar el exceso de tensioactivo y facilitar el secado de la muestra. El sólido resultante se secó a temperatura ambiente en una campana de extracción durante aproximadamente 24 h. Transcurrido ese tiempo se trituró en un mortero, obteniéndose aproximadamente 1,8 g de un polvo fino de color negro. Las NPs de magnetita preparada en presencia de los diferentes tensioactivos se han etiquetado como se recoge en la Tabla 2.4.

Tabla 2.4 Identificación de los tensioactivos empleados en la síntesis de NPs de Fe_3O_4 .

Tensioactivo	Abreviaturas de los materiales magnetita-tensioactivo
Ácido oleico	AO-NPs
TEAH	TEAH-NPs
TBAH	TBAH-NPs
TPAH	TPAH-NPs
TMAH	TMAH-NPs
BTMAH	BTMAH-NPs

2.2.3 Preparación de materiales nanoestructurados superparamagnéticos por ensamblado de nanopartículas de magnetita a sólidos porosos

Síntesis in situ de nanopartículas de óxidos de hierro en presencia de un sólido poroso

Según este proceso se pueden preparar NPs de magnetita mediante el método de coprecipitación en presencia de un sólido poroso sobre el cual se intentan soportar. Para ello se mezclan 4,86 g de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 3,34 g de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ y se adicionan 40 ml de H_2O bidestilada. Esta disolución se pone en un baño de aceite de silicona a 90°C , con agitación mecánica a 164 rpm utilizando un agitador de vidrio y a continuación se incorporan 1,5 g del sólido poroso, que en este caso ha sido sepiolita previamente mezclada con 30 ml de agua. Una vez estabilizada la temperatura se le añade una mezcla de 12 ml de hidróxido amónico al 25 %. Al adicionar esta mezcla se observa una reacción rápida que origina la formación de una suspensión homogénea de color marrón oscuro. Se mantiene la reacción a 90°C durante 3 h más, bajo agitación mecánica

continúa. Posteriormente se recupera el sólido con un imán de hierro-neodimio y se lava con agua bidestilada hasta alcanzar un pH neutro en las agua de lavado. El sólido resultante se vuelve a lavar con 50 ml de acetona y se deja secar a temperatura ambiente en una campana de extracción durante aproximadamente 72 h. Transcurrido ese tiempo se muele en un mortero, obteniéndose un polvo de color marrón oscuro.

Ferrofluidos basados en óxidos de hierro e infiltración en sólidos porosos.

Cómo método general, para la preparación de los ferrofluidos empleados en este trabajo se dispersa un gramo de NPs de óxido de hierro modificadas con ácido oleico (AO-NPs) en 20 ml de n-heptano. Esta mezcla se agita en un baño de ultrasonido durante 15 minutos y 5 minutos más en un agitador tipo vortex (Ovan®Vibramix-R), repitiendo el proceso 3 veces. Cuando el ferrofluido se prepara para proceder a la inmovilización de las NPs sobre CloNa, Clo30B, Sep y otros sólidos porosos (gel de sílice, zeolita ZSM5, sílico-alúmina LA-3P y carbones activos tipo Nority Fluesorb B) el procedimiento se ha adaptado de manera que la cantidad total entre AO-NPs y sólido poroso presentes en los 20 ml de n-heptano sume un total de 2 g, por lo que el contenido en NPs en el ferrofluido inicial se calcula teniendo en cuenta el porcentaje en masa de NPs final en el sistema preparado. La masa restante hasta 2 g constituye el sólido poroso al que se añade al ferrofluido preparado, agitando el sistema resultante y siguiendo nuevamente el procedimiento anterior. Al concluir la agitación, se deja secar la mezcla durante 72 h a temperatura ambiente en una campana de extracción y finalmente el material se desagrega en un mortero de ágata. Estos materiales se han etiquetado como se recoge en la Tabla 2.5.

Tabla 2.5 Identificación de los sólidos porosos impregnados con NPs de óxidos de hierro mediante impregnación con un ferrofluido.

Sólido poroso(abreviatura)	Nomenclatura de los materiales sólido poroso-magnetita
Sepiolita (Sep)	Sep/NPs
Cloisita sódica (CloNa)	CloNa/NPs
Cloisita 30B (Clo30B)	Clo30B/NPs
gel de sílice (Gs)	Gs/NPs
zeolita ZSM5 (ZSM5)	ZSM5/NPs
sílico-alúmina LA-3P (LA-3P)	LA-3P/NPs
carbón activo tipo Norit (Nor)	Nor/NPs
carbón activo tipo Fluesorb B (Flu-B)	Flu-B/NPs

Preparación de materiales nanoestructurados por precipitación in situ de nanopartículas de magnetita y de azul de Prusia en presencia de sepiolita.

Los materiales nanoestructurados que contienen simultáneamente nanopartículas de magnetita y de azul de Prusia (AP) se han preparado por coprecipitación de ambas NPs en presencia de sepiolita dispersada en agua. Para ello, se disuelven 2,43 g de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y 1,67 g de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ en 20 ml de H_2O bidestilada y esta disolución se calienta a 90°C bajo agitación mecánica a 164 rpm. A continuación se añade 1 g de sepiolita dispersada en 20 ml de H_2O bidestilada y se continua la agitación. Cuando se estabiliza la temperatura a 90°C se añaden 6 ml de hidróxido amónico al 25%. La solución se torna rápidamente de color negro debido a la formación de NPs de magnetita. Pasados 5 minutos se añaden 80 ml de una disolución de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 0,1 M preparada en una disolución 100 μM de HCl e inmediatamente se adicionan otros 80 ml de una solución 0,1 M de $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ preparada también en una disolución 100 μM de HCl. El sistema se mantiene durante otras tres h a 90°C bajo agitación mecánica y a continuación el sólido resultante se recoge con un imán de hierro-neodimio para facilitar su rápida y total decantación, lavando con agua hasta que las aguas de lavado estén transparentes, dejándose entonces secar el sólido obtenido durante 72 h a temperatura ambiente. El material resultante que contiene sepiolita y NPs de magnetita y de azul de Prusia se ha nombrado como Sep/NP-AP. Así mismo, se prepararon NPs de magnetita asociadas a cristales de azul de Prusia siguiendo el mismo protocolo utilizado para la obtención del material Sep/NP-AP pero en ausencia de sepiolita; este material se ha nombrado NP-AP.

2.2.4. Tratamiento térmico de los materiales nanoestructurados sepiolita-magnetita obtenidos por infiltración de un ferrofluido.

El material nanoestructurado preparado por impregnación de sepiolita con un ferrofluido preparado a partir de NPs de magnetita modificadas con ácido oleico (Sep/NPs) se caracteriza por la presencia de las moléculas de ácido oleico que sirvieron para funcionalizar las NPs y mantenerlas dispersas en el seno del

ferrofluído (González-Alfaro y col., 2011). Se ha estudiado cómo es posible eliminar dichas moléculas de compuesto orgánico por tratamiento térmico del material nanoestructurado en distintas condiciones experimentales. Para ello se ha seleccionado el material que contiene un 50% en masa de AO-NPs asociado a sepiolita para proceder a un tratamiento térmico que permita eliminar el tensioactivo presente. Para ello, se ha explorado por un lado la eliminación térmica del mismo en ausencia de oxígeno para provocar la degradación del compuesto orgánico mediante pirólisis y por otro lado, en presencia de oxígeno para provocar su eliminación por combustión (proceso de calcinación). El tratamiento térmico del material nanoestructurado se ha realizado en un horno eléctrico de tubo horizontal HOBERSAL modelo ST-11 PAD-DE que permite el flujo de diferentes gases como se muestra en la Figura 2.5. Las muestras se depositan en un crisol horizontal de cuarzo de 15 cm de largo y 3.5 cm de diámetro expresamente diseñado y construido, que se introduce en el tubo de combustión del horno, también de cuarzo, que presenta un diámetro de 50 mm y una zona de calentamiento a temperatura constante de 200 mm. La potencia del horno es de 2.2 kW lo que permite alcanzar una temperatura máxima de 1150 °C. El equipo consta de un termopar que permite calibrar el horno y así dar fiabilidad al tratamiento térmico realizado, con una regulación de temperatura capaz de realizar un control de $\pm 1^\circ \text{C}$. Para realizar los experimentos de tratamiento térmico en ambos casos se ha colocado 1 g del material Sep/NPs-50% en el crisol de cuarzo. La pirólisis del sistema se realiza bajo un flujo de nitrógeno de 10 ml/min, y se calienta elevando la temperatura desde temperatura ambiente hasta 500 u 800°C, dependiendo del tratamiento deseado, con una velocidad de calentamiento de 5°C/min , dejándose a la temperatura final (500 u 800°C) durante 1 hora. Posteriormente se deja enfriar la muestra hasta temperatura ambiente, manteniéndose durante todo el proceso bajo el flujo de nitrógeno. Una vez alcanzada la temperatura ambiente se saca la muestra y se muele en un mortero obteniéndose un polvo de color negro, etiquetándose las muestras como Sep/NPs-50%-P₈₀₀ o Sep/NPs-50%-P₅₀₀, dependiendo de si el tratamiento se llevó hasta 800 ó 500°C, respectivamente. El proceso de calcinación del material Sep/NPs-50% se realizó de manera similar pero manteniéndose un flujo de aire en lugar de nitrógeno para favorecer la combustión de materia orgánica asociada a las

NPs. Las muestras recuperadas se presentan como un polvo de color rojo y fueron etiquetadas como Sep/NPs-50%-C₈₀₀ o Sep/NPs-50%-C₅₀₀, dependiendo de si el tratamiento se llevó hasta 800 ó 500°C, respectivamente.

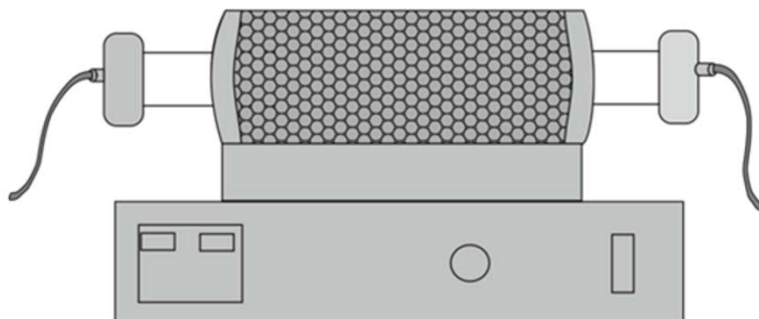


Figura 2.5 imagen del horno utilizado para tratamiento térmico.

2.2.5. Preparación de materiales nanoestructurados asociados a espumas de zeína.

Se prepararon varios tipos de espumas basadas en el ensamblado de la proteína zeína, presente en el maíz, con el material nanoestructurado superparamagnético Sep/NPs-50% descrito anteriormente. La metodología de preparación implica la formación de la espuma a partir de un procedimiento desarrollado en la Tesis Doctoral de Ana C.S. Alcántara (Alcántara, 2014) que implica un tratamiento del biopolímero, sólo o cargado con alguna nanopartícula, primero con etanol y luego con agua, para ser posteriormente procesado por liofilización de manera que se logre la extracción del agua dejando una porosidad conveniente en la espuma resultante. Se prepararon varias espumas utilizando zeína sólo o cargada con 3, 5 y 7 % en Sep/NPs-50%, sepiolita pura o AO-NPs. Las espumas obtenidas fueron etiquetadas con los nombres Z-SepNPs, Z-Sep y Z-NPs, respectivamente, adicionando 3, 5% o 7% dependiendo de la cantidad de carga en el polímero. Así mismo, se prepararon espumas de Z-Sep en las que se realizó la infiltración de AO-NPs presentes en un ferrofluido preparado utilizando como disolvente heptano. Para ello se trabajó con un bloque cilíndrico de la espuma que se pesó y se sumergió completamente en un ferrofluido que contenía una masa de AO-NPs similar a la masa de sepiolita presente en la espuma Z-Sep. El ferrofluido se

preparó dispersando 1 g de AO-NPs en 20 ml de heptano. La espuma se mantuvo inmersa en el ferrofluido durante 24 h, y tras su extracción se dejó secar durante 72 h al aire a temperatura ambiente. La espuma obtenida se etiqueta como ZSepNPf.

2.3. Técnicas de caracterización

Difracción de rayos X (DRX)

Los difractogramas de rayos X se han obtenido en muestras preparadas como agregados desorientados en polvo utilizando un equipo de la marca BRUKER modelo D8-ADVANCE. Se ha empleado la radiación K_{α} del cobre (longitud de onda = 1,5406 Å) siendo la tensión y corriente de la fuente de 40 kV y 30 mA, respectivamente, y empleando un detector discriminador de energías (Sol-X). Los difractogramas se han registrado con una velocidad de $2^{\circ}/\text{min}$ entre 2 y 80 grados (2θ).

Espectroscopía de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR)

Los espectros de absorción en el infrarrojo se han obtenido indistintamente en dos equipos, uno de la marca NICOLET modelo 20SXC y otro de la marca BRUKER modelo ISS 66V-S, ambos operando mediante la técnica de transformada de Fourier. Los espectros se han obtenido en muestras del material a analizar dispersadas al 2% en KBr anhidro. En algunos casos el estudio se ha realizado en pastillas del material puro empleando la técnica de reflectancia difusa registrando los espectros en este caso en el equipo BRUKER modelo ISS 66V-S. Los espectros se han registrado en todos los casos entre 400 y 4000 cm^{-1} .

Espectroscopía de ultravioleta-visible (UV-vis)

Se ha utilizado la espectroscopía ultravioleta-visible (UV-vis) con fines analíticos de modo que las medidas de absorción en disoluciones coloreadas se estableciese la concentración de dichas especies aplicando la ley de Lambert-Beer que permite correlacionar la concentración en función de la

absorbancia en disoluciones diluidas. (En este trabajo se ha operado con un instrumento Shimadzu modelo UV-2401 para los estudios de cuantificación de la capacidad de adsorción de azul metileno en distintos materiales nanoestructurados superparamagnéticos y del pesticida MCPA en las espumas superparamagnéticas. Por otro lado, en el estudio de las propiedades como catalizador de materiales nanoestructurados Sep-NPs se ha empleado un instrumento Shimadzu modelo UV-2100 para la determinación de la concentración de distintas especies en el medio acuoso de reacción.

Análisis térmico diferencial y termogravimétrico (ATD-TG)

Se ha utilizado un equipo SEIKO modelo SSC/5200 que permite obtener simultáneamente las curvas de análisis térmico diferencial (ATD) y termogravimétrico (TG). Las muestras se analizaron desde temperatura ambiente hasta 1000°C con una velocidad de calentamiento de 5 ó 10 °C/min. Los análisis se hicieron en presencia de distintos tipos de atmosfera, realizando estudios bajo flujo de aire o de nitrógeno con un caudal de 100 ml/min.

Superficie específica y porosidad

La determinación aproximada de los valores de superficie específica de los materiales nanoestructurados preparados en este trabajo, se ha realizado mediante la técnica conocida como “de un punto”, por análisis de la adsorción de nitrógeno a la temperatura del nitrógeno líquido (77K) empleando una mezcla al 10% de N₂ en He utilizando un equipo de la marca Micromeritics modelo Flowsorb 2300. En este estudio, las muestras se desgasificaron previamente 30 minutos a 150°C.

Para estudiar la superficie específica y la distribución y tamaño de poros, de los materiales preparados en este trabajo, es preciso obtener las isothermas completas de adsorción-desorción y para ello se ha usado un equipo Micromeritics, en este caso modelo ASAP 2010, utilizando nitrógeno como gas adsorbato y operando a 77K. Las muestras, antes de ser analizadas, fueron pretratadas en el sistema de vacío del propio equipo a 150°C, para limpiar su superficie y proceder a su desgasificación.

Análisis químico elemental (CHN)

Para determinar la cantidad de materia orgánica presente en los materiales preparados en este trabajo, fundamentalmente cuando se desea conocer la cantidad de tensioactivo que recubren las nanopartículas de óxido de hierro, se ha empleado la técnica de microanálisis elemental CHN. Para ello se utilizó un equipo de microanálisis elemental Perkin-Elmer modelo 2400 CHN que permite determinar los porcentajes de C, H y N presentes en la muestra. En el caso de los materiales que contienen nanopartículas de magnetita recubiertas de tensioactivo, a partir del porcentaje de carbono en la muestra se calcula la cantidad de tensioactivo con respecto a la masa total de la muestra teniendo en cuenta la fórmula de dicho tensioactivo.

Espectrometría de emisión óptica con plasma acoplado inductivamente (ICP-OES)

Mediante esta técnica se puede establecer el contenido en distintos elementos presentes en una muestra. En nuestro caso se ha aplicado a la determinación de la cantidad de hierro presente en los materiales nanoestructurados obtenidos. Además en este trabajo ha sido también empleada para determinar la cantidad de Cs presente en disoluciones de CsCl empleadas en la determinación de la cantidad de Cs adsorbida por los materiales que incorporan azul de Prusia. El equipo utilizado para la realización de estos análisis ha sido un ICP PERKIN ELMER OPTIMA 2100 DV que posee un nebulizador neumático y utiliza el plasma de Ar de acoplamiento inductivo para excitar los átomos. Los calibrados han sido realizados tomando como disolución patrón $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ al 2% en ácido nítrico, para las determinaciones de Fe, siendo en el caso del Cs una disolución patrón de CsNO_3 en agua, con una concentración de 1000 ppm de cesio. Para el caso de la determinación de hierro, como se trata del hierro presente en un material sólido es necesario hacer un tratamiento de las muestras para extraer el hierro y pasarlo a solución acuosa. Para ello las muestras sólidas se tratan con agua regia a fin de provocar su digestión. En un vaso de precipitados se coloca una cantidad de sólido variable calculada teniendo en cuenta la presencia estimada de entre 1 y 5 ppm de Fe, se le añade 1 ml de agua regia (proporción 1:3 v/v HNO_3 : HCl)

calentándose después bajo agitación magnética hasta 80°C entre 10 y 15 minutos. El líquido de la digestión resultante se transfiere a un matraz aforado de 25 ml que se enrasa con agua bidestilada. En el caso de la determinación de Cs se hace directamente en la solución que queda del proceso de adsorción una vez recuperado el sólido adsorbente.

Microscopía electrónica de barrido con filamento de emisión de campo (FE-SEM).

Las muestras han sido examinadas por microscopía electrónica de barrido con filamento de emisión de campo (FE-SEM) en un microscopio de la marca FEI modelo NOVA NANOSEM 230. Este equipo permite trabajar a diferentes voltajes y con diferentes detectores para la visualización directa de muestras no conductoras, así como en el denominado “alto o bajo vacío” que corresponde a una presión variable desde 10 a 100 Pa. Generalmente se ha trabajado a alto vacío utilizando un detector vCD que permite aplicar un voltaje de desaceleración a los electrones que llegan a la muestra, lo que reduce la carga sobre la misma. Este equipo también tiene acoplado un sistema de microanálisis por dispersión de energía de rayos X de la marca EDAX modelo Ametek, que permite realizar un análisis semicuantitativo de la composición elemental de las muestras y que con un software específico permite obtener un mapa de composición en un área definida de la muestra. La preparación de las muestras se ha realizado adhiriendo partículas de sólido sobre una cinta adhesiva de carbón conductor y han sido visualizadas directamente sin necesidad de ser recubiertas con oro.

Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

Mediante microscopía electrónica de transmisión (TEM) se ha realizado el estudio de las características morfológicas de los materiales y se han determinado las dimensiones de las partículas. Para este estudio se ha utilizado indistintamente un microscopio electrónico de transmisión marca Zeiss modelo LEO-910 que trabaja a 80 kV y un equipo marca JEOL modelo 2000 FXII que trabaja a 200 kV. Las muestras fueron dispersadas en un disolvente (agua, acetona, isopropanol o heptano) y desagregadas sometiendo a

agitación, primero en un baño de ultrasonidos y posteriormente con ayuda de un dispositivo vortex (Ovan®Vibramix-R), para luego depositar una gota sobre una rejilla de cobre de 200 mesh cubierta de una capa de carbón conductor. La rejilla se deja secar seguidamente al aire antes de ser examinada en el microscopio.

Magnetómetro de muestra vibrante (VSM)

El estudio de la respuesta magnética de las muestras obtenidas en este trabajo se realizó primeramente aplicando un campo magnético externo y detectando la respuesta magnética de la muestra. En concreto este estudio se realizó mediante un magnetómetro de muestra vibrante (VSM) con un sistema magnético ADE modelo EV7. El principio de operación del equipo VSM consiste en medir la fuerza electromotriz inducida por la muestra cuando esta se hace vibrar con un valor de frecuencia y amplitud fija mientras se somete a un campo magnético estático. Este fenómeno se describe por la ley de inducción de Faraday que establece que la fuerza electromotriz inducida en una bobina (en nuestro caso la bobina detectora) es proporcional a la variación del flujo magnético que pasa por ella, con respecto al tiempo. La ecuación que describe esta ley para una bobina es $V_{\epsilon} = -N \frac{d\Phi}{dt}$. Donde V_{ϵ} es el voltaje inducido y $d\Phi/dt$ es la tasa de variación temporal del flujo magnético Φ , siendo N el número de espiras de la bobina.

Los estudios de las muestras se hicieron a temperatura ambiente aplicando un campo magnético entre las bobinas del equipo que se varió de -18.000 a 18.000 Oe. Para este estudio se confinaron las muestras en capsulas cilíndricas de 1 cm de diámetro. El encapsulado se realizó depositando la muestra por la parte abierta de la capsula y sellando la abertura con algodón, para lo cual se presiona la muestra con el algodón y se sella la superficie con un pegamento de secado rápido (LOCTITE), dejándose luego secar la capsula durante 24 h. En el momento de la medición se pega la capsula con cinta adhesiva a una varilla de vidrio y se coloca en el equipo de tal forma que la muestra quede en el punto de magnetización máxima que se genera en el sistema cuando se genera un campo entre las bobinas del equipo.

Dispositivo Superconductor de Interferencia Cuántica (SQUID)

El segundo tipo de medidas magnéticas realizadas en este trabajo se ha realizado con un dispositivo superconductor de interferencia cuántica (SQUID). El SQUID se usa para medir campos magnéticos pequeños; en la actualidad son los magnetómetros más sensibles conocidos y están diseñados para detectar variaciones muy pequeñas de campo magnético permitiendo la medida de valores de magnetización con una sensibilidad del orden de 10^{-7} emu. Estos equipos son ideales para estudiar procesos en los que se producen campos magnéticos tan pequeños que pueden llegar al orden de entre la billonésima a la milmillonésima de Tesla. El SQUID está formado por dos materiales superconductores separados por capas aislantes. Con un diseño de sistemas paralelos (junturas Josephson), su funcionamiento se basa en el efecto conocido como “efecto Josephson” que se manifiesta por la aparición de una corriente eléctrica por efecto túnel entre dos superconductores separados a una distancia finita. En este trabajo la caracterización magnética de las muestras se llevó a cabo utilizando un SQUID modelo Quantum design MPMS XL-7T. Con este equipo se obtuvieron las curvas de magnetización a baja temperatura (5K) y a temperatura ambiente (298K) de las muestras estudiadas. Además se estudió la dependencia de la temperatura con la magnetización a campo cero (ZFC) y con campo aplicado (FC). Estas mediciones se hicieron con campo $H_{FC} = 1\text{T}$ y un campo de medición de 50 Oe, donde H_{FC} es el campo externo aplicado mientras se va enfriando la muestra en las mediciones de FC. De la curva de la variación de la magnetización con la temperatura se determina la temperatura de bloqueo (T_b) de la muestra que es la temperatura por encima de la cual el sistema tiene un comportamiento donde predomina la energía térmica y por debajo de ésta en el sistema vuelven a predominar las interacciones magnéticas.

2.4. Metodologías aplicadas en el estudio de propiedades de los materiales preparados.

Adsorción de azul de metileno en los materiales nanoestructurados superparamagnéticos.

Se ha evaluado la capacidad de adsorción del colorante azul de metileno (AM) en solución acuosa por el material nanoestructurado basado en sepiolita y AO-NPs en una proporción relativa en masa de 50% (Sep/NPs-50%). Para ello se ha obtenido la isoterma de adsorción a 20°C del colorante en dicho material, así como en sepiolita pura. Experimentalmente se procede empleando 100 mg del sólido adsorbente al que se añaden 20 ml de una disolución acuosa de AM de concentración conocida, entre 10^{-5} - 10^{-2} M del colorante (en concreto 10^{-5} , 10^{-4} , 10^{-3} , $5 \cdot 10^{-3}$ y 10^{-2} M), manteniendo este sistema en contacto y permitiendo que la reacción de adsorción progrese durante al menos 24 h a fin de garantizar que se ha alcanzado el equilibrio (se ha comprobado en experiencias separadas que este equilibrio se alcanza en estas condiciones en unos pocos minutos, o sea en un tiempo mucho menor). A continuación el sólido se extrae de la disolución con la ayuda de un imán de hierro-neodimio, en el caso del material magnético, o por filtración, en el caso de la arcilla de partida. La cantidad de AM presente en el líquido separado se determina midiendo la absorbancia de la misma por espectrofotometría UV-vis y determinando la concentración a partir de la recta de calibrado construida mediante aplicación de la ley de Lambert-Beer a disoluciones patrón de concentración en AM conocida.

Por otro lado, se ha determinado la capacidad de adsorción de AM por diversos materiales nanoestructurados superparamagnéticos preparados a partir de las arcillas Sep, CloNa y Clo30 y de los sólidos porosos gel de sílice, zeolita ZSM5, sílico-alúmina LA-3P y carbones activos tipo Norit y Fluesorb B, preparados por infiltración de un ferrofluido de AO-NPs en proporción relativa en masa entre sólidos del 50%. En el caso de la sepiolita también se estudió en los materiales que contenían 20 y 35% de AO-NPs. Para dicho estudio se colocaron se añadieron 100 ml de una disolución acuosa de AM de concentración de $5 \cdot 10^{-5}$ M a 100 mg de sólido, manteniendo la mezcla en contacto durante 24 h. El sólido adsorbente se recuperó separándolo fácilmente con un imán de Fe-Nd procediéndose a analizar el líquido sobrenadante mediante espectroscopía UV-vis para determinar la concentración del colorante AM no adsorbido.

Absorción de iones Cs^+ en materiales nanoestructurados que incorporan magnetita y azul de Prusia sobre sepiolita

Se ha estudiado la capacidad de adsorción de iones Cs^+ en disolución acuosa por los materiales nanoestructurados que incorporan simultáneamente NPs de magnetita y de azul de Prusia sobre sepiolita. Para ello, se estableció en primer lugar la cinética de adsorción sobre el sólido Sep/NP-AP a 20°C. En el experimento se trabajó con 6 recipientes de reacción (viales de plástico) en los que se colocaron 20 mg de sólido y 20 ml de una disolución 2 mM de CsCl que se mantuvo bajo agitación mecánica durante tiempos variables de entre 1 min y 3 h. Así, a intervalos de 1, 5, 10, 15, 31, 180 minutos, se fue separando el sólido de uno de los recipientes de reacción con la ayuda de un imán de Fe-Nd y el líquido se analizó mediante ICP para determinar la concentración de cesio que quedaba en solución.

Por otro lado se realizó un experimento de adsorción de iones Cs^+ en el material Sep/NP-AP a 20°C a partir de disoluciones del metal alcalino de concentración variable entre 0,1 y 10,0 mM, a fin de obtener la correspondiente isoterma de adsorción. En este experimento se trabajó nuevamente con 20 mg de sólido y 20 ml de disoluciones de concentración 0,1, 0,25, 0,5, 1, 2, 5 y 10 mM, manteniendo ambos en contacto bajo agitación mecánica durante 24 h, tiempo suficiente para que la reacción de adsorción alcance el equilibrio. El sólido se separó con ayuda de un imán de Fe-Nd y el líquido resultante fue analizado por ICP para cuantificar el contenido en cesio en la disolución de equilibrio.

La evaluación de la capacidad de adsorción de iones Cs^+ en distintos tipos de materiales, sepiolita, Sep/NPm-50%, NP-AP y Sep/NP-AP, así como una muestra preparada como esta última pero con utilizando la mitad de sepiolita (Sep/2NP-AP). Para ello, se 20 mg del material adsorbente que se pusieron en contacto con una disolución 2 mM de CsCl bajo agitación mecánica durante 24 h. Transcurrido este tiempo el sólido se retiró el sólido con la ayuda de un imán de Fe-Nd, excepto en el caso de la sepiolita que se separó por filtración, guardándose en todos los casos el líquido sobrenadante para su posterior análisis por ICP a fin de cuantificar la cantidad de Cs^+ no adsorbido.

Degradación catalítica de fenol (efecto Fenton) por los materiales nanoestructurados basados en sepiolita infiltrada con AO-NPs y tratadas térmicamente

Se ha evaluado la actividad como catalizador de las muestras Sep/NPs, Sep/NPs-C₈₀₀ y Sep/NPs-P₈₀₀ en el proceso de oxidación conocido como efecto Fenton, que utiliza como catalizador un sólido que contiene Fe en presencia de peróxido de hidrógeno (H₂O₂) y actúa en la descomposición de compuestos orgánicos mediante su oxidación catalítica. En nuestro caso se ha estudiado el proceso de descomposición oxidativa de fenol. Los ensayos de actividad catalítica fueron realizados en discontinuo empleando recipientes cerrados de vidrio de 100 ml en los que se implica un volumen de 50 ml en la reacción. La agitación y control de temperatura de los reactores se ha realizado en un baño orbital termostatzado modelo SW22 de JULABO con una velocidad de agitación de 200 rpm para lograr una mezcla lo más homogénea posible. Para operar en discontinuo con este volumen de reacción y poder realizar un muestreo adecuado, la reacción fue realizada en reactores independientes para cada tiempo, con el fin de mantener constante el volumen de reacción. Los ensayos de reacción se llevaron a cabo empleando una concentración inicial de fenol de 100 mg/l y de 500 ml/g de H₂O₂, que corresponde a la cantidad estequiométrica necesaria para oxidar teóricamente todo el fenol a CO₂ y agua (relación molar fenol/H₂O₂ igual a 1/14). La temperatura de operación fue en todos los casos de 25°C y todas las disoluciones fueron aciduladas con ácido clorhídrico diluido para asegurar un pH inicial de 3. La cantidad deseada de catalizador, que fue variada entre 0,1 a 0,6 g/l, fue añadida a la disolución de reacción marcando el inicio de la reacción. A los tiempos de reacción deseados el catalizador fue separado de la disolución empleando un imán de Fe-Nd. El catalizador separado fue secado a 50°C para su posterior caracterización. Las disoluciones fueron filtradas mediante filtros de fibra de vidrio (0.47 µm) para evitar cualquier contaminación sólida en las técnicas de análisis. Se determinaron las concentraciones de carbono orgánico total (COT), fenol, H₂O₂ y Fe en disolución a todos los tiempos de reacción analizados. De forma paralela, se llevaron a cabo experimentos de adsorción de fenol sobre los catalizadores empleando la misma metodología, salvo que la disolución de

H₂O₂ fue sustituida por una disolución de HCl diluido. En la Figura 2.6 se muestra un esquema general del sistema experimental empleado, en experiencias realizadas en colaboración con la Dra. C. Belver (Depto. de Química Física Aplicada, Sección de Ingeniería Química, Universidad Autónoma de Madrid).

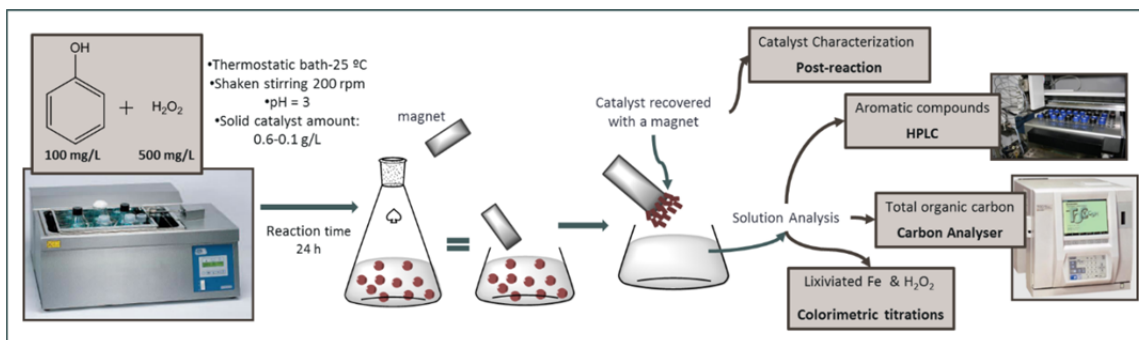


Figura 2.6. Esquema general del sistema experimental adoptado para los ensayos catalíticos Fenton de descomposición de fenol (ensayos efectuados en el Depto. de Química Física Aplicada, Sección de Ingeniería Química, UAM, en colaboración con la Dra. C. Belver). Reproducido de presentación de Belver y col., 2012.

Los compuestos presentes en las disoluciones de cada experimento fueron analizados mediante las siguientes técnicas analíticas:

- 1) Método colorimétrico estándar del oxisulfato de titanio (Eisenberg, 1943) que permite establecer la evolución de la concentración de H₂O₂ en disolución con el tiempo de reacción. Este procedimiento analítico está basado en la reacción entre el oxisulfato de titanio Ti(SO₄)₂ con el H₂O₂ presente en la disolución formando un peroxocomplejo de color amarillo, cuyo máximo de absorbancia está en 410 nm. La concentración de peróxido de hidrógeno se midió por espectrofometría UV-vis tomando una alícuota de 0,5 ml de la disolución a distintos tiempos de reacción y añadiendo 4,5 ml de agua desionizada y 0,5 ml de disolución de Ti(SO₄)₂ antes de medir su absorbancia.

- 2) Método colorimétrico estandarizado de la o-fenantrolina (Sandell, 1959) que permite determinar la concentración de hierro en disolución. En nuestro caso se ha aplicado para determinar la cantidad de Fe lixiviado del catalizador. Este método está basado en una reacción de formación de complejos entre la o-fenantrolina (25% en peso en HCl

0,1 N) y el Fe^{2+} presente en el medio que da lugar a la formación del complejo estable de color rojizo conocido como ferroína, el cual presenta un máximo de absorbancia en el espectro UV-vis a 510 nm. El protocolo seguido implica el empleo de 4 ml de disolución a la cual se añade 0,5 ml cloruro de hidroxilamina al 10%, a fin de asegurar la reducción de todo el Fe^{3+} de la muestra a Fe^{2+} , y a continuación se añaden 0,5 ml o-fenantrolina antes de medir su absorbancia.

3) La cromatografía líquida de alta resolución (HPLC) se ha empleado para determinar la concentración de fenol en disolución. Se ha utilizado para ello un cromatógrafo HPLC equipado con un sistema de detección UV-Vis Diodo Array modelo ProStar 335 y una bomba 9012 de Varian (HPLC-1). Como fase estacionaria se ha utilizado una columna Agilent C18 de 5 μm de tamaño de partícula, 150 mm de longitud y 4,6 mm de diámetro, que se mantuvo a 40°C. La fase móvil empleada fue una mezcla metanol:agua ácida (0,1 % ácido acético) en proporción 20:80 con un caudal de 0,8 ml/min. La inyección de cada muestra se realizó mediante un inyector automático con un volumen de 45 μl . Para la cuantificación se ha utilizado la relación entre el área del pico y la concentración del contaminante, que se obtuvo mediante previa calibración con disoluciones estándar del analito. La detección se realizó a 275 nm.

4) El análisis de contenido en carbono orgánico total en disolución (COT) se realizó en un equipo TOC-V CSH de Shimadzu que mide la concentración de carbono total, carbono inorgánico y de carbono orgánico total por diferencia con los dos anteriores. El COT de las muestras se determinó oxidando las mismas con aire a 680°C en un reactor de cuarzo en presencia de un catalizador de $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$. El CO_2 formado en el proceso es cuantificado mediante un analizador de IR no dispersivo. Por otro lado, para la determinación de la concentración de carbono inorgánico, se inyecta una nueva alícuota de muestra en un depósito en el cual, por acidificación con ácido fosfórico al 25%, todos los carbonatos y bicarbonatos disueltos se desprenden en forma de CO_2 , cuya concentración es de nuevo cuantificada en el detector de IR. Por diferencia se obtiene la concentración final de carbono orgánico total. Se

han realizado calibrados para el carbono total con ftalato ácido de potasio y para el carbono inorgánico con carbonato y bicarbonato sódico anhidro.

Adsorción-desorción del pesticida ácido 2-metil-4-clorofenoxiacético (MCPA) en espumas magnéticas preparadas a partir de zeína y sepiolita que contienen NPs magnéticas.

Se han evaluado las propiedades de adsorción de diferentes espumas superparamagnéticas de bionanocomposites basados en la proteína zeína (que contienen como carga Sep/NPs-50%, Sep y AO-NPs, en concentración 7% en el bionanocomposite) utilizando como contaminante modelo el pesticida ácido 2-metil-4-cloro-fenoxiacético (MCPA). Se realizó un estudio cinético del proceso de adsorción utilizando una espuma de masa de aproximadamente de 50 mg. En el experimento se trabajó con 4 recipientes de reacción (viales de vidrio) en los que se colocaron 20 ml de una disolución de MCPA de concentración 0,005, 0,1, 0,5 ó 1 mmol/l y la espuma pesada, manteniéndolos en contacto 24, 48, 72 y 144 h a 30 °C en una incubadora con agitación de vaivén a 100 rpm. El sobrenadante recuperado tras extraer la espuma a los tiempos de reacción indicados se analizó mediante UV-vis midiendo la absorbancia a 278 nm y determinándose la concentración de MCPA a partir de la correspondiente recta de calibrado construida aplicando la ley de Lambert-Beer a disoluciones patrón de concentración conocida. Por otro lado se realizaron experiencias para obtener la isoterma de adsorción colocando 50 mg de espuma en contacto con 20 ml de una disolución del herbicida de concentración de entre 0,005 y 1 mM, dejando el sistema en contacto durante 72 h a 30 °C en una incubadora con agitación de vaivén a 100 rpm. Después de ese tiempo, suficiente para haber alcanzado el equilibrio, se tomaron 3 ml del sobrenadante y se determinó mediante UV-vis la concentración de pesticida en disolución. Por último, se llevó a cabo un experimento de desorción del pesticida presente en las muestras llevadas al equilibrio de adsorción puestas en contacto con una disolución de MCPA de concentración 0,1 mM. Tras este proceso las espumas se retiraron y se pusieron en contacto con 10 mL de agua pura o una mezcla agua/acetona 70/30 (v/v). El sistema se agitó en un agitador de vaivén

termostatzado a 303C durante un tiempo variable de entre 0,5 y 72 h. Transcurrido un tiempo variable de 0,5, 3, 8, 24 y 72 h se retiró una alícuota de 3 ml de sobrenadante y se analizó en el equipo UV-vis a fin de determinar la cantidad de MCPA lixiviada de la espuma. Tanto los experimentos de adsorción como los de desorción de este estudio se llevaron a cabo por duplicado.

Bibliografía

- Belver, C., González-Alfaro, Y., Aranda, P., Ruiz-Hitzky, E., Rodríguez, J.J. (2012) "Novel magnetic Fe₃O₄-NPs/clay composite heterostructures for catalytic wet peroxide oxidation", *Actas del 6th IWA Specialist Conference on Oxidation Technology for water and wastewater treatment*, Sievers M., Geissen, S.-V., Kragert, B. Niedermeiser, M. eds., pag., 34-35, Papierflieger Verlag, Clausthal Zellerfeld
- Cabrera, L. & Lourdes, I, "Síntesis electroquímica y caracterización de nanopartículas de magnetita. Generación de materiales híbridos". Madrid: Universidad Autónoma de Madrid, 2008.
- Eisenberg, G. (1943), "Colorimetric Determination of Hydrogen Peroxide", *Ind. Eng. Chem. Anal.* 15 327–328.
- González, Y., Aranda, P., Fernandes, F.M., Wicklein, B., Darder, M., Ruiz-Hitzky, E. (2011) "Multifunctional porous materials through ferrofluids". *Adv. Mater.*, 23, 5224–5228.
- Kekalo, K., Agabekov, V., Zhavnerko, G., Shutava, T., Kutavichus, V., Kabanov, V., Goroshko, N. (2007) "Magnetic nanocomposites for sorbents and glue layers". *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 311, 63-67.
- Kittel, CH. (1987) "Quantum theory of solids" Pp. In John Wiley & Sons, Ed.
- Roca, A., Morales, M., Grady, K., Serna, C., (2006) "Structural and magnetic properties of uniform magnetite nanoparticles prepared by high temperature decomposition of organic precursors". *Nanotechnology*, 17, 2783-2788.
- Rockenberger, J., Scher, E., Paul, A., (1999) "A new nonhydrolytic single-precursor approach to surfactant-capped nanocrystals of transition metal oxides". *J. Am. Chem. Soc.*, 121, 11595–11596.
- Ruiz-Hitzky, E., Aranda, P., Álvarez, A., Santarén, J., Esteban-Cubillo, A., (2011) "Procedimiento de obtención de materiales con comportamiento superparamagnético". Pp. In C.S.d.I. Científicas, Ed., España.
- Sandell, E.B. (1959) "Colorimetric Determination of Traces of Metals", págs.1906-1984, 3rd ed. Intersciences Pubs. Nueva York.
- Santaren, J., Sanz, J., Ruiz-Hitzky, E., (1990) "Structural fluorine in sepiolite". *Clays and Clay Minerals*, 38, 63-68.
- Zheng, W., Gao, F., Gu, H., (2005) "Magnetic polymer nanospheres with high and uniform magnetite content". *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 288, 403–410.

Capítulo 3

Preparación y caracterización fisicoquímica de los materiales nanoestructurados superparamagnéticos

- 3.1. Obtención de nanopartículas de magnetita con propiedades superparamagnéticas y su empleo en la preparación de ferrofluidos.
- 3.2. Preparación de las nanoarquitecturas basadas en AO-NPs mediante infiltración de un ferrofluido en sólidos porosos.
 - 3.2.1. Materiales nanoestructurados basados en sepiolita y AO-NPs.
 - 3.2.1.1. Nanoestructuras preparadas por tratamiento térmico de Sep/NPs-50%.
 - 3.2.2. Materiales nanoestructurados basados en silicatos laminares tipo montmorillonita y AO-NPs preparados por infiltración de un ferrofluido.
 - 3.2.3. Materiales nanoestructurados basados en el ensamblado de AO-NPs a otros sólidos porosos por infiltración de un ferrofluido.
- 3.3. Nanoarquitecturas basadas en el ensamblado simultáneo de nanopartículas de magnetita y de azul de Prusia a sepiolita: nanoplataformas para extracción de iones Cs^+ .
 - 3.3.1. Preparación de nanoarquitecturas basadas en nanopartículas de magnetita (NPm) formadas en presencia de sepiolita.
 - 3.3.2. Nanoarquitecturas basadas en el ensamblado simultáneo de NPs de magnetita y de azul de Prusia a sepiolita.
- 3.4. Preparación de espumas superparamagnéticas basadas en bionanocomposites que incorporan la nanoarquitectura Sep/NPs-50% como nanocarga.
- 3.5. Preparación de espumas superparamagnéticas basadas en bionanocomposites que incorporan la nanoarquitectura Sep/NPs-50% como nanocarga.

3.1. Obtención de nanopartículas de magnetita con propiedades superparamagnéticas y su empleo en la preparación de ferrofluidos.

El primer paso de este estudio ha sido la preparación de nanopartículas (NPs) de óxido de hierro con estructura magnetita (Fe_3O_4) y tamaño de partícula suficientemente pequeño para que la partícula se comporte como un monodominio magnético. En dichas condiciones el material debe presentar un comportamiento superparamagnético a temperatura ambiente, lo que implica que no tiene magnetización permanente si bien presenta una respuesta magnética en presencia de un campo magnético externo. Para lograr esto, la síntesis a partir de precursores de Fe(II) y Fe(III) en agua es sencilla (Zheng y col., 2005), pero requiere la presencia de especies de tipo tensioactivo que puedan actuar bloqueando el crecimiento de las partículas de manera que se mantengan por debajo de ese tamaño crítico.

En este trabajo se ha explorado la preparación de magnetita en presencia iones tetrametilamonio (TMA^+), tetraetilamonio (TEA^+), tetrapropilamonio (TPA^+), tetrabutilamonio (TBA^+), benciltrimetilamonio (BTMA^+), y ácido oleico. En el caso de utilizar iones alquilamonio estos deben de ser añadidos junto con el amoníaco acuoso durante el proceso de síntesis (# 2.2.2) para evitar que al adicionar esos iones inicialmente junto con las sales de hierro, su presencia en la disolución favorezca desde el inicio la formación de hidróxidos y oxihidróxidos de hierro debido al cambio de pH que provoca la presencia de los iones amonio cuaternario lo que afecta por tanto al mecanismo de crecimiento de las NPs buscadas. En efecto, en ensayos realizados siguiendo el protocolo de co-precipitación habitual, la presencia de los hidróxidos de amonio cuaternario provoca desde el inicio la inmediata precipitación de hidróxidos u oxihidróxidos de hierro en pequeños cristales que posteriormente continúan creciendo una vez se añade el NH_3 acuoso para favorecer la formación de magnetita. En esta síntesis, el uso de amoníaco acuoso es necesario para garantizar un pH de alrededor de 9, en cuyas condiciones se favorece la formación de magnetita frente a la de otros óxidos de hierro. Además el cambio brusco de pH y la presencia de tensoactivos limita el crecimiento de las partículas favoreciendo la formación de pequeño tamaño. De la literatura es conocido que la composición de las nanopartículas magnéticas, su tamaño y

forma, depende de varios parámetros entre los que se destaca la temperatura de reacción, el pH de la síntesis, las sales utilizadas, así como la relación Fe^{2+} y Fe^{3+} que aportan a la síntesis las sales precursoras (Fang y col., 2011; Guardia y col., 2007).

Las NPs preparadas en presencia de los distintos tensoactivos fueron caracterizadas mediante DRX de polvo para determinar su estructura cristalina (Fig. 3.1). Al comparar los difractogramas se comprueba que, en todos los casos, se ha formado la misma fase cristalina con picos de difracción que aparecen en las mismas posiciones de ángulo 2θ y con entidades relativas de picos similares en todos ellos. Cuando se indexan los difractogramas tomando como base las fichas (ICSD # 029129) se comprueba que las NPs han cristalizado con una estructura tipo espinela inversa característica de la magnetita con sistema cristalino cúbico, cuyo parámetro de celdilla es ($a = 0,839 \text{ nm}$). En cualquier caso, no se puede descartar la presencia de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (maghemita) dada su similar estructura de espinela pero con sistema cristalino cúbico o tetragonal con parámetro de celdilla similar ($a = 0,834 \text{ nm}$) y con diferencias en cuanto a la presencia de picos de difracción tanto en posiciones, como en intensidad relativa mínimas, siendo aún más difícil de detectar cuando la muestra cristaliza con pequeño tamaño de partícula (ensanchamiento importante de los picos de difracción) (Cornell y Schwertmann, 2003). En todo caso, es probable que exista una pequeña proporción de maghemita, sobre todo en la superficie externa de las partículas, tal y como han descrito otros autores (Gómez, 2009).

Para poder determinar la morfología de las NPs formadas en presencia de cada uno de los tensioactivos se han utilizado técnicas de microscopía electrónica. Así, por microscopía electrónica de transmisión (TEM) se comprueba que las NPs formadas son en todos los casos de morfología esférica y tamaño en torno a los 10 nm de diámetro (Fig. 3.2). Un análisis más detallado indica un menor grado de agregación en las NPs formadas en presencia de ácido oleico, siendo estas además bastante homogéneas en tamaño y forma. Tomando como base estos resultados y teniendo en cuenta que la presencia de ácido oleico en torno las NPs de magnetita le proporciona al sistema un fuerte carácter hidrofóbico, y que además su proceso de síntesis

es más sencillo y controlable por la presencia del tensioactivo desde el inicio, se ha elegido este tipo de NPs de magnetita, que hemos denominada AO-NPs como la base para los estudios de ensamblado a diferentes sólidos que se han desarrollado en este trabajo.

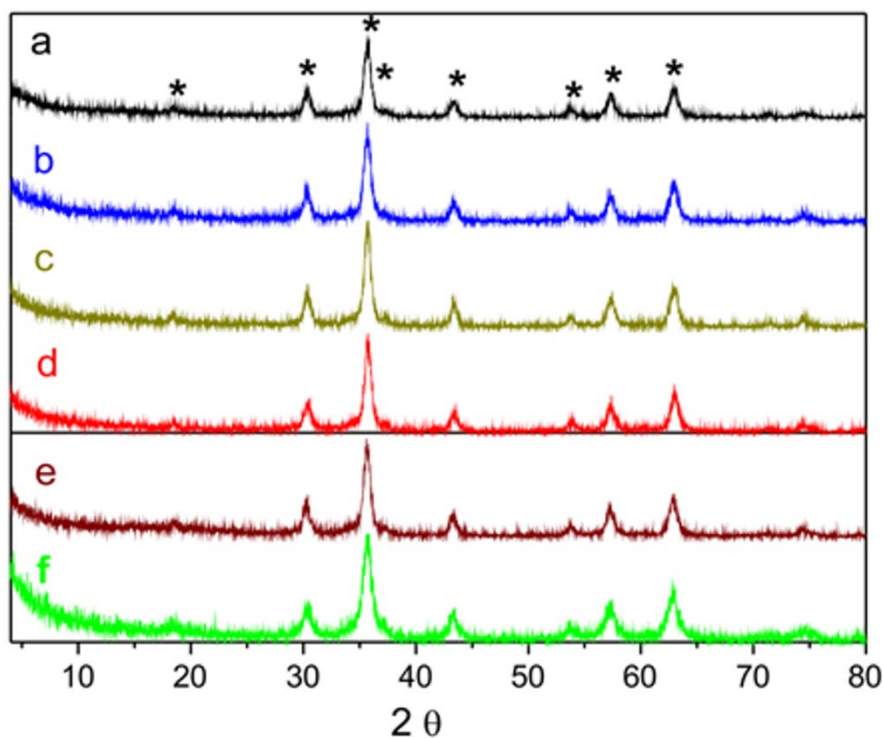


Figura 3.1 Diagramas de DRX NPs de óxido de hierro co-precipitadas a partir de sales de Fe(II) y Fe(III) en presencia de diferentes tensioactivos: a) TBAH, b) BTMAH, c) TPAH, d) TEAH, e) TMAH y f) ácido oleico. En la parte superior del difractograma a) se han señalados los picos de difracción correspondientes a los índices de Miller (hkl) de los planos cristalinos observados, considerando la formación de la fase Fe_3O_4 magnetita (Ficha ISCD # 029129).

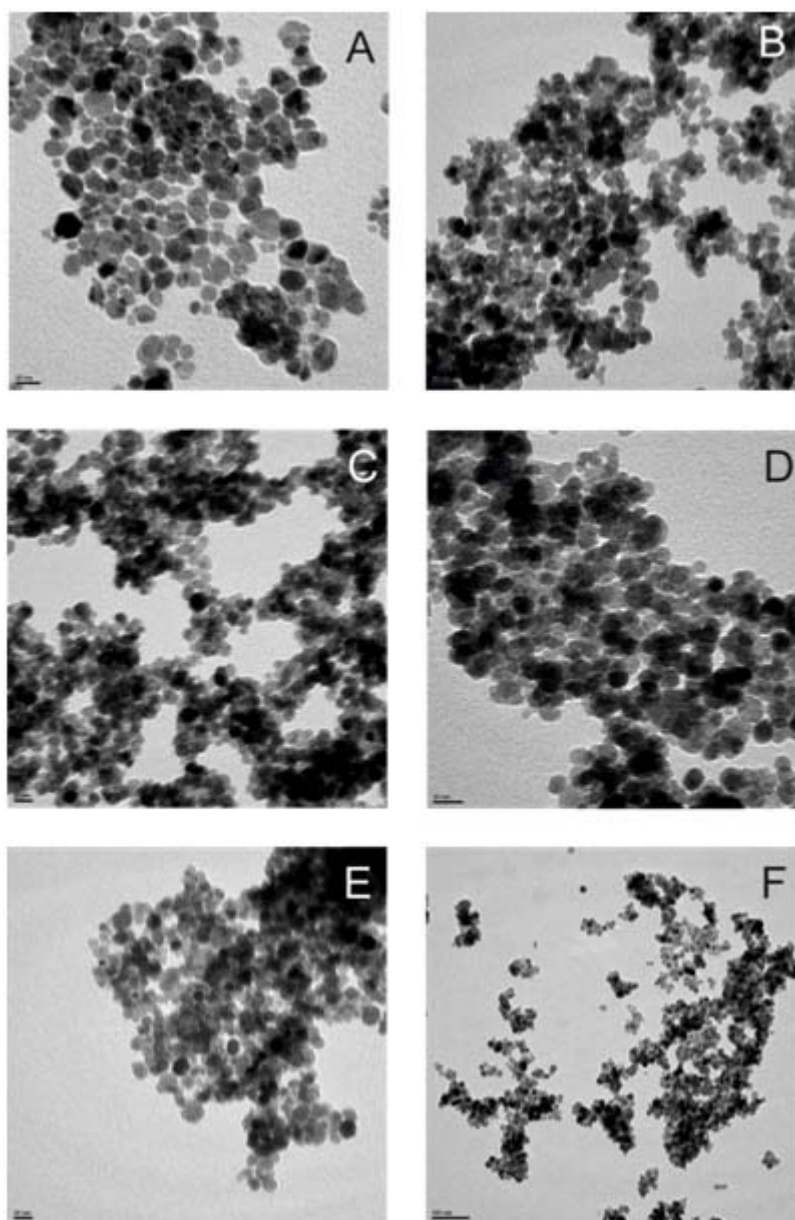


Figura 3.2 Imágenes de TEM de NPs de magnetita co-precipitadas en presencia de diferentes tensoactivos: a) ácido oleico, b) BTMAH, c) TBAH, d) TEAH, e) TMAH y f) TPAH.

A partir del difractograma de DRX de las AO-NPs es posible establecer el tamaño medio de la parte cristalina (magnetita) presente en las NPs aplicando la ecuación de Sherrer-Debye aplicada al pico de mayor intensidad en el difractograma (ecuación 3.1) (Kittel, 2005).

$$\tau = \frac{K \lambda}{\beta \cos(\theta_{\beta})} \quad (\text{ec. 3.1})$$

Donde τ es el tamaño medio de grano cristalino de la nanopartícula de magnetita considerando un factor de forma de $K=0,9$. La longitud de onda es de $\lambda= 0,1541$ nm que es la longitud de onda de la $K\alpha$ del cobre. El valor de β es el equivalente en radianes de la anchura media del pico de mayor intensidad y θ_β es el ángulo correspondiente al máximo de dicho pico. El valor medio del pico máximo se determinó haciendo una deconvolución del pico de mayor intensidad mediante una gaussiana.

Este cálculo da como resultado $8,1 \pm 0,4$ nm para la parte cristalina de dichas NPs. Igualmente, se han utilizado las imágenes de TEM de dichas NPs para estimar el tamaño de partícula haciendo un cálculo estadístico entre las distintas NPs presentes en las imágenes (Fig. 3.3). En concreto se efectuó un tratamiento de imágenes que permite, de manera rápida, determinar el tamaño de cada una de las partículas presentes en la misma considerándolas esféricas. A partir de los resultados de varias imágenes se efectuó un estudio estadístico que dió por resultado la distribución de tamaños de las NPs (Fig. 3.3 derecha) y aplicando un ajuste log-normal que está descrito por la ecuación 3.2, se establece que en este caso el valor medio de las NPs es $\bar{D} = (9,5 \pm 0,5)$ nm. En el caso del TEM se observa una imagen de la materia presente en las NPs que se interpone a los electrones, de manera que la imagen definida corresponde a todo el material de las NPs no transparente a esa radiación. Por esta razón el tamaño definido es ligeramente mayor que el obtenido a partir de los difractogramas de DRX puesto que la parte externa de las NPs corresponde a la materia orgánica (tensioactivo) que rodea el núcleo de magnetita, así como a fases amorfa de óxido de hierro que pueden estar presentes también la parte externa.

$$f(x) = \frac{1}{x\sigma\sqrt{2\pi}} \exp^{\frac{-1}{2} \frac{(\ln x - \mu)^2}{\sigma^2}} \quad (\text{ec. 3.2})$$

Mediante microanálisis elemental CHN se determina la cantidad de carbono presente en la muestra (Tabla 3.1) y teniendo en cuenta la fórmula química del ácido oleico ($C_{18}H_{34}O_2$), con este valor de %C se puede establecer la cantidad

del mismo presente en las NPs, ya que este elemento sólo está presente en el tensioactivo. A partir de dicho valor se establece un contenido en ácido oleico del 18 % de la masa total, lo que implica que el 82 % corresponde al óxido de hierro.

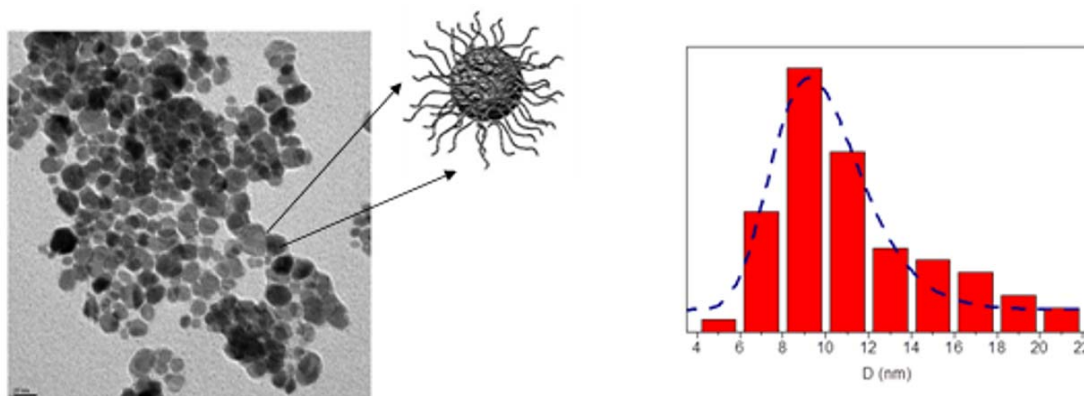


Figura 3.3 Imagen TEM de AO-NPs preparadas en este estudio (izquierda) y estudio estadístico de la distribución del tamaño de partícula de dichas AO-NPs correspondiente a las mismas (derecha).

Para confirmar que la cantidad de óxido de hierro equivale a dicho valor, se ha procedido a un análisis cuantitativo por ICP del contenido en Fe de las AO-NPs. El valor del análisis es del 53,88% y considerando que todo él está implicado en la formación de magnetita indicaría un contenido en esta del 74,46%. Comparando ambos valores 18% y 74,46%, parece razonable el modelo planteado de formación de NPs de magnetita rodeadas de ácido oleico.

Tabla 3.1. Datos del contenido en C, H y N en las muestras AO-NPs determinados por microanálisis elemental CHN.

Muestra	C	H	N
AO-NPs	12,89	2,08	0,49

Se ha analizado mediante espectroscopía FTIR la posible interacción entre las moléculas de ácido oleico y las NPs. En el espectro del ácido oleico puro (Fig. 3.4) se definen claramente las bandas en la región de 2800 a 3000 cm^{-1} (máximos a 2848, 2924 y 2952 cm^{-1}) correspondientes a las vibraciones de tensión C-H ($\nu_{\text{C-H}}$) que se asignan a los grupos CH_2 y CH_3 de la cadena

alquílica del ácido orgánico. Estas bandas se definen claramente en la región de intensa absorción IR entre 2500 y 3300 cm^{-1} ligada a las vibraciones de tensión O-H característica de grupos carboxílicos del ácido. Además, se define una banda a 3001 cm^{-1} que se asigna a las vibraciones ($\nu_{\text{C-H}}$) del C implicado en el doble enlace de la cadena de ácido oleico. También aparecen vibraciones de deformación de los grupos metilenos hacia 1460 cm^{-1} . La banda de vibración $\nu(\text{C=O})$ del grupo carboxílico aparece a 1711 cm^{-1} y la correspondiente banda característica de las vibraciones $\nu(\text{C-O})$ aparece a 1285 cm^{-1} en dicho espectro. Cuando el ácido oleico se encuentra en interacción recubriendo la NP de magnetita, el espectro IR muestra algunas diferencias significativas (Fig. 3.4a). Así, la banda ancha relacionada con las vibraciones $\nu_{\text{O-H}}$ prácticamente desaparece confirmando que el ácido oleico está presente en forma de oleato (Gómez, 2009; Zhang y col., 2006, Trujillo, 2013). Igualmente, la intensa y bien definida banda adscrita a las vibraciones $\nu(\text{C=O})$ del ácido casi no es detectable (banda de muy poca intensidad a 1711 cm^{-1}) siendo ahora definidas dos bandas a 1538 y 1438 cm^{-1} correspondientes a las vibraciones $\nu(\text{C-O})$ asimétrica y simétrica del grupo carboxilato, respectivamente. Basándose en estudios de otros autores (Zhang y col., 2006; Guardia y col., 2007; Puig y col., 2012; Trujillo, 2013) la diferencia de frecuencia entre esas dos bandas (aprox. 100 cm^{-1}) sugiere la formación de un complejo bidentado mononuclear entre el compuesto orgánico y átomos de Fe en la superficie de la NP. La banda de absorción correspondiente a las vibraciones de tensión Fe-O aparecen normalmente en la región de 570-700 cm^{-1} . En nuestro caso aparecen varias bandas con máximos a 694 y 591 cm^{-1} que se corresponden a las bandas típicas del enlace Fe-O de la magnetita. (Gómez, 2009; Zhang y col., 2006, Trujillo, 2013).

Teniendo en cuenta los resultados desglosados en este epígrafe podemos concluir que el compuesto que se obtiene mediante coprecipitación de las sales de hierro en medio amoniacal, está formado por nanopartículas constituidas mayoritariamente por magnetita. Esta fase de óxido de hierro pudiera estar recubierta de una capa subnanométrica de maghemita en la corteza de la NP y en interacción con el ácido oleico (Fig. 3.5). El tamaño de esta nanopartícula es

de aproximadamente 10 nm, es decir la esperable para que su comportamiento magnético sea del tipo superparamagnético.

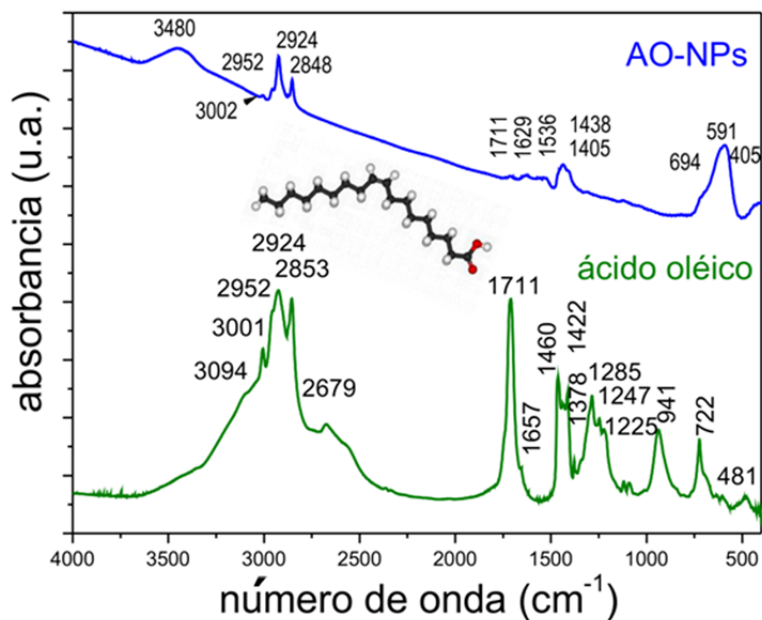


Figura 3.4. Espectros FTIR de a) AO-NPs y b) ácido oleico



Figura 3.5 Esquema representativo de las AO-NPs mostrando la presencia de un núcleo (*core*) de magnetita rodeado por moléculas de ácido oléico ancladas a su superficie.

3.2 Preparación de las nanoarquitecturas basadas en AO-NPs mediante infiltración de un ferrofluido en sólidos porosos.

Se ha abordado la preparación de diversos materiales nanoestructurados basados en el ensamblado de las AO-NPs, preparadas según se describe en el epígrafe anterior, a diversos sólidos porosos (arcillas, zeolitas, carbones activos,...). En estos materiales se espera que la presencia de las AO-NPs permita incorporar propiedades magnéticas mientras que los sólidos porosos preserven aún sus propiedades características de cambio iónico, adsorción, etc., sino integras, al menos de manera significativa. Para el proceso de ensamblado se ha utilizado un método recientemente desarrollado y patentado (Ruiz-Hitzky y col., 2010), que implica la infiltración de un ferrofluido como medio para lograr la formación de los correspondientes materiales nanoestructurados. En este caso se emplean ferrofluidos preparados a partir de una cantidad precisa de AO-NPs dispersadas en n-heptano

Un ferrofluido determinado se combina con una masa definida de sólido poroso y tras ser convenientemente homogeneizado se elimina el disolvente orgánico y se procesa hasta obtener los diversos sistemas basados en el sólido poroso donde se han ensamblado distintas cantidades de AO-NPs.

3.2.1 Materiales nanoestructurados basados en sepiolita y AO-NPs.

Se han preparado diversos materiales nanoestructurados por ensamblado de sepiolita con diferentes cantidades de AO-NPs (Sep-NPs-X%, X% = contenido relativo sepiolita: AO-NPs) empleando para ello ferrofluidos con distinto contenido en AO-NPs combinadas con una masa definida de sepiolita (Tabla 3.2). En la Figura 3.6 se ilustra de manera esquematizada el proceso de ensamblado a través del cual se produce la formación de las nanoarquitecturas a partir del tratamiento de la sepiolita con el ferrofluido. Al emplear en el proceso un ferrofluido es esperable que la distribución de las nanopartículas AO-NPs sea homogénea en todo el sistema y se favorezca su interacción con la arcilla optimizando su distribución en la superficie del silicato.

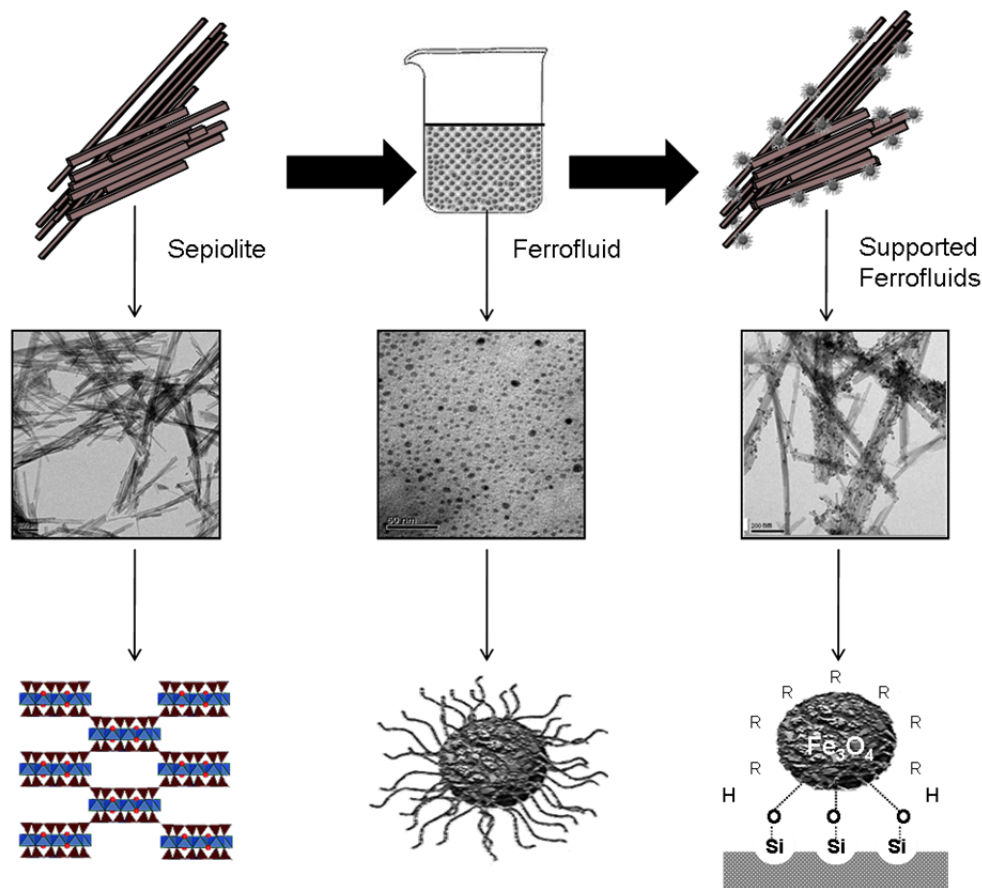


Figura 3.6 Esquema del proceso de formación de las nanoarquitecturas Sep-NPs a partir del ensamblado de AO-NPs presentes en un ferrofluido al silicato fibroso sepiolita

Tabla 3.2 Cantidad de sepiolita y ferrofluido (AO-NPs en heptano) utilizado para preparar diversas Sep/NPs nanoarquitecturas con un contenido relativo variable en ambos componentes.

nanoarquitectura	cantidad de sepiolita (g)	cantidad de NPs (g)	volumen de heptano (ml)
Sep/NPs-10%	1,8	0,2	20
Sep/NPs-20%	1,6	0,4	20
Sep/NPs-35%	1,3	0,7	20
Sep/NPs-50%	1,0	1,0	20
Sep/NPs-80%	0,4	1,6	20

Mediante DRX se ha comprobado que en las nanoarquitecturas Sep-NPs preparadas se preserva la estructura cristalina tanto de la arcilla fibrosa como de las nanopartículas AO-NPs ensambladas. En la Figura 3.7 se recogen a modo de ejemplo los difractogramas de la sepiolita de partida, las AO-NPs y el material nanoestructurado Sep-NPs-50%, donde claramente se observa como

el diagrama de este último corresponde directamente a la combinación de los sólidos nanoparticulados considerados individualmente. Este resultado apoya claramente la idea de que en los materiales resultantes se preserva la naturaleza de ambas nanopartículas implicadas en la formación de la nanoarquitectura.

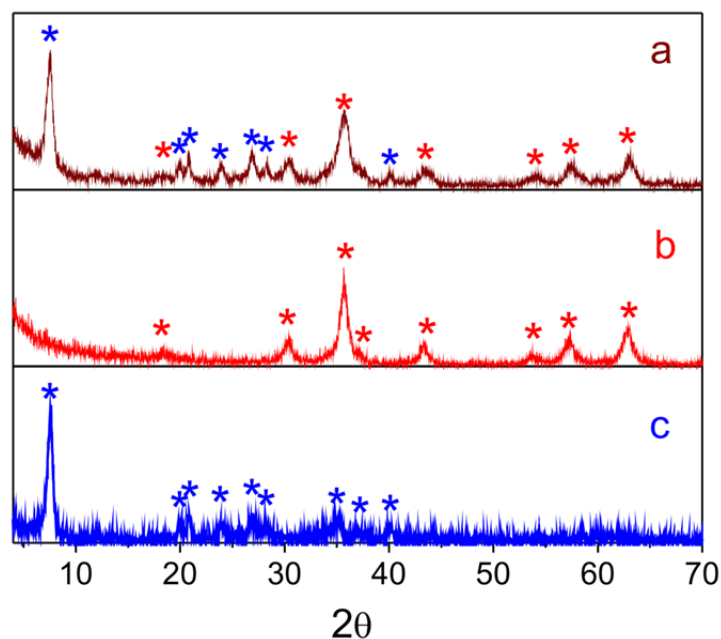


Figura 3.7 Diagramas de DRX de a) sepiolita pura, b) AO-NPs y c) la nanoarquitectura Sep/NPs-50%.

A partir de datos de análisis químico elemental CHN ha sido posible establecer el contenido en ácido oleico que contiene cada nanoarquitectura (Tabla 3.3) y por ende si se presupone que las AO-NPs mantienen su integridad tras el proceso de ensamblado, es posible confirmar que la relación Sep:AO-NPs es la esperada. Tomando como base estos valores se deduce que los resultados experimentales son muy similares a los valores esperados lo que confirma que no hay pérdidas de ácido oleico en el proceso de formación del nanomaterial. De manera experimental se ha comprobado mediante análisis por ICP que el contenido en Fe en las AO-NPs es de 53,88%, lo que equivale a un contenido en peso del 74% de magnetita. En el caso del material nanoestructurado Sep/NPs-50% dicho contenido es del 21,70%, lo que equivale a un 30% de magnetita. Estos valores confirman una diferencia mínima entre lo que se definió teóricamente y los valores experimentales encontrados, confirmando la hipótesis planteada.

Tabla 3.3. Cantidad de C deducida del análisis químico elemental CHN de las diferentes nanoarquitecturas Sep/NPs y composición teórica de las mismas suponiendo que se ha mantenido la integridad de las AO-NPs.

Material nanoestructurado	% C	% ácido oleico teórico/experimental	Relación real sepiolita: AO-NPs*
AO-NPs	13,72	17,97	0% : 100%
Sep/NPs-10%	1,58	1,97 / 2,06	89% : 11%
Sep/NPs-20%	2,90	3,59 / 3,80	79% : 21%
Sep/NPs-35%	5,04	6,29 / 6,60	63% : 37%
Sep/NPs-50%	6,74	8,98 / 8,82	51% : 49%
Sep/NPs-80%	11,65	14,38 / 15,26	15% : 85%

**relación calculada suponiendo que las AO-NPs mantienen su composición tras el proceso de infiltración*

Las imágenes de FE-SEM (Fig. 3.8) y TEM (Fig 3.9) de distintos materiales nanoestructurados Sep/NPs muestran claramente como las nanopartículas AO-NPs se encuentran fundamentalmente asociadas a la superficie externa del soporte (sepiolita en este caso) sin formar agregados entre sí formando una mezcla de los dos tipos de nanopartículas. Incluso en las imágenes de FE-SEM que tienen menos resolución se puede distinguir claramente como sobre las fibras de sepiolita se encuentran ensambladas a las AO-NPs formando *nano-mikados* cuyo contenido en AO-NPs aumenta con la composición creciente en NPs del ferrofluido con el que se trató la arcilla. Para concentraciones por encima del 50% pueden aparecer algunas zonas con agregados, especialmente evidentes en el caso de Sep-NPs-80%, pero una visualización más próxima (recuadro interior Fig. 3.8 en la imagen de la muestra Sep-NPs-50%) muestra claramente como mayoritariamente las AO-NPs tienden a recubrir las fibras de sepiolita. Las imágenes de TEM (Fig. 3.9) apoyan esta interpretación y claramente muestran que sólo cuando la concentración relativa de AO-NPs es grande, pueden aparecer zonas con agregados de dichas nanopartículas que se acumulan una vez las fibras de la arcilla están prácticamente recubiertas. Los puntos de interacción más probables entre ambos tipos de NPs deben implicar a los grupos –OH (silanoles) presentes a lo largo de toda la superficie externa de las fibras de sepiolita, los cuales pueden participar en interacciones con las AO-NPs, probablemente por reemplazamiento de puntos de coordinación de ácido oleico por esos silanoles que pasarían a interaccionar con el núcleo de magnetita de las AO-NPs, aunque este punto es difícil de establecer a partir de los datos del análisis químico debido a la pequeña cantidad de masa implicada.

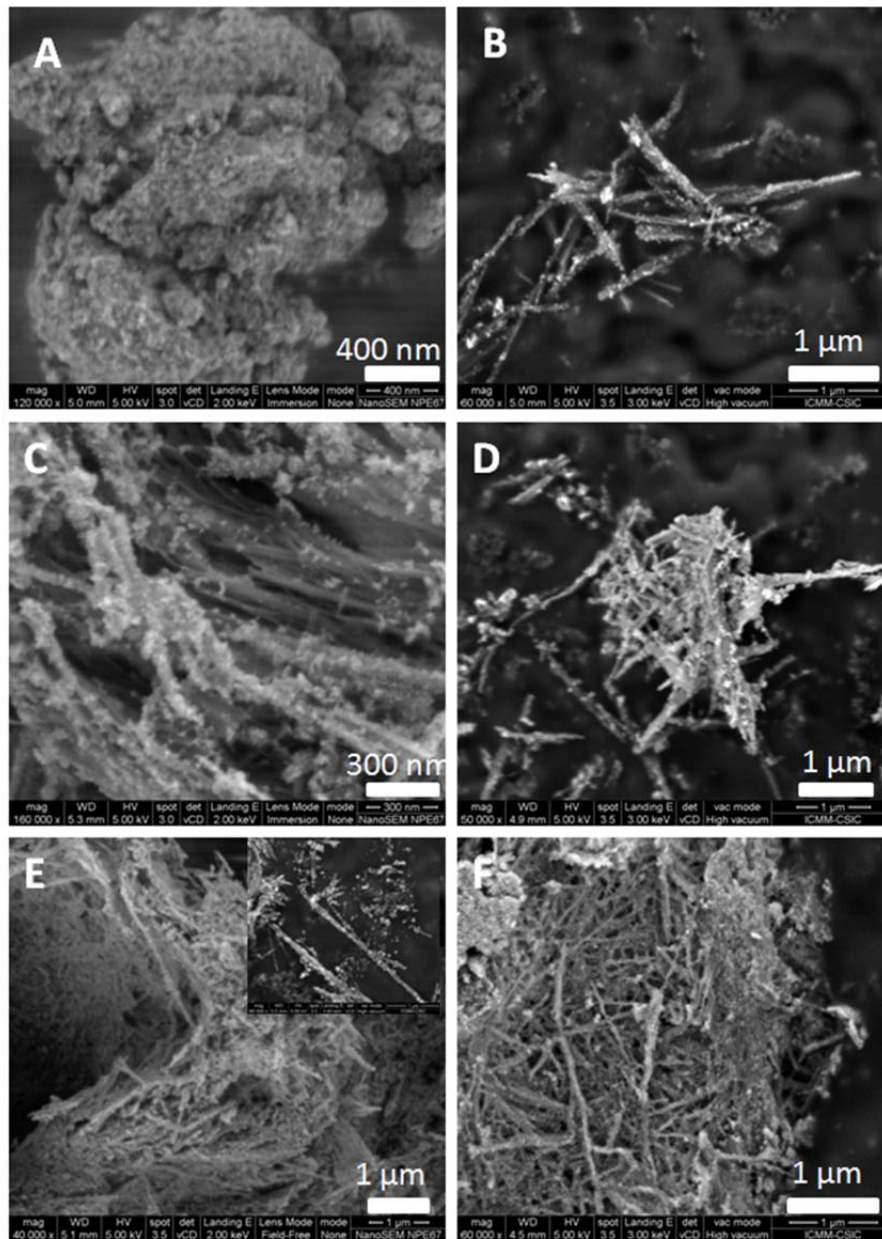


Figura 3.8. Imágenes de FE-SEM de AO-NPs sólo y de las nanoarquitecturas Sep/NP-10%, Sep/NP-20%, Sep/NP-35%, Sep/NP-50% y Sep/NPs-80%.

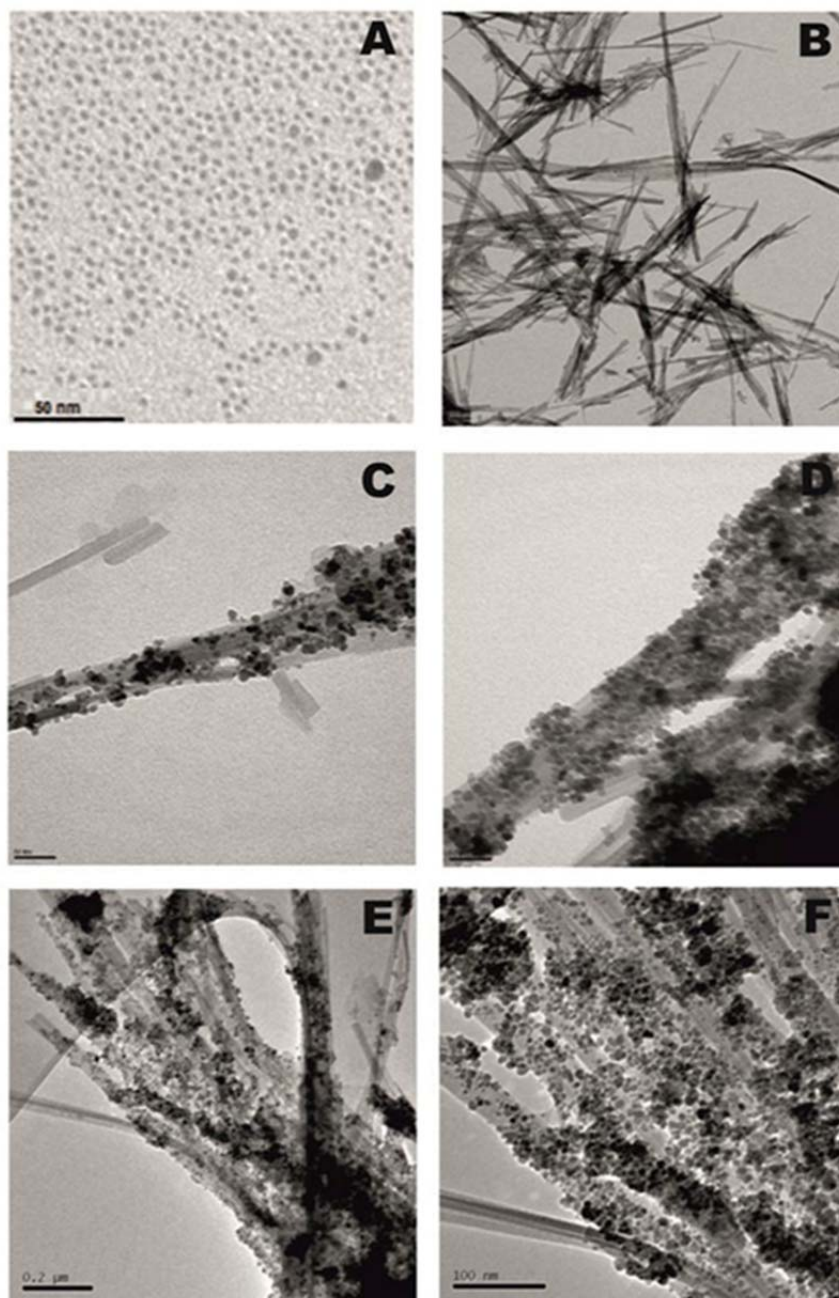


Figura 3.9 Imágenes de TEM de a) AO-NPs, b) sepiolita, c) Sep/NP-10%, d) Sep/NP-20%, e) Sep/NP-35%, y f) Sep/NP-50%.

Para confirmar la presencia de interacciones entre los dos tipos de NPs se han registrado los espectros IR mediante reflectancia difusa de la sepiolita pura y de la nanoarquitectura Sep/NPs-50% a fin de establecer claramente la presencia o no de perturbaciones en los silanoles presentes en la superficie de la arcilla. Como se ha establecido en el estudio de otros sistemas en los que se contempla la interacción de los Si-OH con especies muy diversas, como

biopolímeros (Ruiz-Hitzky y col., 2013; Alcantara y col., 2014) o nanopartículas (Aranda y col., 2008; Pérez-Carvajal y col., 2016), se observan modificaciones en la frecuencia de las vibraciones $\nu_{\text{O-H}}$ adscritas a los enlaces Si-OH de la sepiolita que aparecen en esta hacia 3720 cm^{-1} . En la Figura 3.10 se muestra el espectro IR obtenido por reflectancia difusa de la sepiolita pura y de la nanoarquitectura Sep/NPs-50%. En el primero de ellos es posible distinguir las bandas características de la sepiolita: 3721 cm^{-1} (vibraciones $\nu_{\text{O-H}}$ de los enlaces Si-OH); 3679 cm^{-1} ($\nu_{\text{O-H}}$ de enlaces Mg-OH); región $3200\text{-}3700 \text{ cm}^{-1}$ (donde se aparecen las vibraciones $\nu_{\text{O-H}}$ adscritas a los distintos tipos de moléculas de agua presentes en el silicato); bandas a 1627 y 1660 cm^{-1} correspondientes a las vibraciones de deformación $\delta_{(\text{H-O-H})}$ (adscritas a las moléculas de agua zeolítica y agua de coordinación, respectivamente); y, finalmente la banda muy intensa (fuera de escala en el gráfico) en la región de 1100 a 1300 cm^{-1} (relacionada con las vibraciones $\nu_{\text{Si-O}}$ de la estructura del silicato).

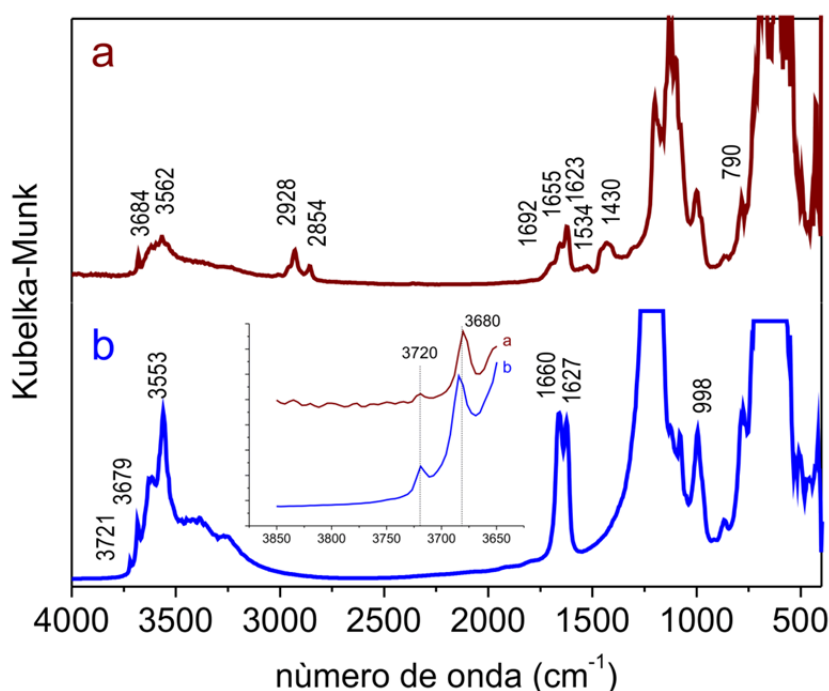


Figura 3.10. Espectros IR obtenidos por reflectancia difusa de a) nanoarquitectura Sep/NPs-50% y b) sepiolita pura. El recuadro interior corresponde a una ampliación de la región de $3875\text{-}3625 \text{ cm}^{-1}$ de dichos espectros.

Cuando se ensamblan las nanopartículas AO-NPs (por ejemplo, en el espectro de la nanoarquitectura Sep/NPs-50% que se muestra en la Figura 3.10.a) se producen algunos cambios en las bandas relacionadas con las sepiolita, destacando la disminución de la intensidad de la banda $\nu_{\text{O-H}}$ de los grupos Si-OH, lo que confirma la interacción de las AO-NPs con dichos grupos del silicato. Las bandas más características de las AO-NPs siguen siendo las bandas a 2928, 2854, 1534 y 1430 cm^{-1} correspondientes a las vibraciones $\nu_{\text{(C-H)}}$ relacionadas con cadenas alquílicas y las bandas a $\nu_{\text{(C-O)}}$ asimétrica y simétrica del grupo carboxilato, que confirman la presencia de ácido oleico, así como una banda muy ancha e intensa entre 600 y 800 cm^{-1} relacionada con el núcleo de magnetita de las AO-NPs. Lo más probable es que para que se produzca dicha interacción, las AO-NPs hayan perdido una parte de las moléculas de ácido oleico de manera que el núcleo de magnetita se coordine ahora parcialmente con la superficie de la sepiolita a través de enlaces de hidrógeno con los grupos silanoles manteniendo el resto de su esfera de coordinación con moléculas de ácido oleico. Adicionalmente, dado que el silicato presenta carga negativa superficial se favorecería la interacción con las nanopartículas de magnetita, que presenta una carga superficial positiva, contribuyendo a la alta estabilidad de la nanoarquitectura formada.

Tabla 3.4 Valores aproximados de la superficie específica determinada por el método “BET de un punto” de las nanoarquitecturas Sep/NPs.

muestras	superficie específica (m^2/g)
sepiolita	303
Sep/NPs-10%	137
Sep/NPs-20%	124
Sep/NPs-35%	96
Sep/NPs-50%	72
Sep/NPs-80%	8

Se ha determinado la superficie específica BET de las diferentes nanoarquitecturas Sep/NPs preparadas mediante el denominado método de “un punto”, mostrándose los valores en la Tabla 3.4. Claramente la presencia de las nanopartículas AO-NPs recubriendo la superficie de la sepiolita se

confirma por la clara disminución de la superficie específica de los sistemas, variación que tiene una clara dependencia con el contenido en nanopartículas en la nanoarquitectura. Por un lado, la importante disminución en el valor de la superficie específica indica que existe un taponamiento de microporos del silicato asociados con los túneles y canales estructurales, así como a defectos cristalinos (Ruiz-Hitzky, 2001), por lo que las AO-NPs pueden asociarse bloqueando dichos poros. Esto es claro en el caso de los canales en la superficie externa, puesto que las nanopartículas se ensamblan por interacción con los grupos silanoles presentes en los bordes de dichos canales estructurales. En cuanto al hecho de que los túneles estructurales también se bloqueen puede deberse no solo al taponamiento por las AO-NPs, sino a la adsorción de ácido oleico presente en esas NPs penetrando en dichos túneles ya que se sabe que otras moléculas de tamaño similar acceden a los mismos (Ruiz-Hitzky, 2001).

En la Figura 3.11 se muestran las isotermas de adsorción-desorción de N_2 en sepiolita y en la nanoarquitectura Sep/NPs-50%. La isoterma de la sepiolita muestra claramente una forma que puede clasificarse como isoterma de tipo I/II de acuerdo con la clasificación de Brunauer-Deming-Deming-Teller (BDDT) (Brunauer y col., 1940) asociada con una estructura micro-mesoporosa con un bucle de histéresis H3. A baja presión relativa, la isoterma es del tipo I, asociada a un proceso de llenado de microporos y a mayor presión relativa exhibe una adsorción multicapa, debido a la presencia de mesoporosidad en el material. De esta isoterma de adsorción se deduce un valor de superficie específica de $322 \text{ m}^2/\text{g}$ y un volumen del microporo de $0.0789 \text{ cm}^3/\text{g}$, además, la arcilla presenta una cierta mesoporosidad (Ruiz-Hitzky, 2001). En el caso de la nanoarquitectura Sep/NP-50% la presencia de las AO-NPs recubriendo las fibras modifica las propiedades texturales del sistema disminuyendo la adsorción observándose ahora una isoterma intermedia entre el tipo no reversible IIb y IVb con la clasificación IUPAC (Rouquerol y col., 1999), debido a la ausencia simultánea de una meseta a mayor presión relativa y el bajo volumen de N_2 adsorbido en la región de baja de presión relativa característica de isotermas de tipo IVb. En este caso la disminución en la adsorción de N_2 debe de estar asociada al bloqueo de microporos de la sepiolita por las

especies AO-NPs, lo que se refleja en una bajada del valor de la superficie específica hasta $105 \text{ m}^2/\text{g}$, atribuido principalmente a la pérdida de área de la superficie relacionada con la microporosidad. Un hecho relevante es que se conserva mesoporosidad y macroporosidad en la nanoarquitectura.

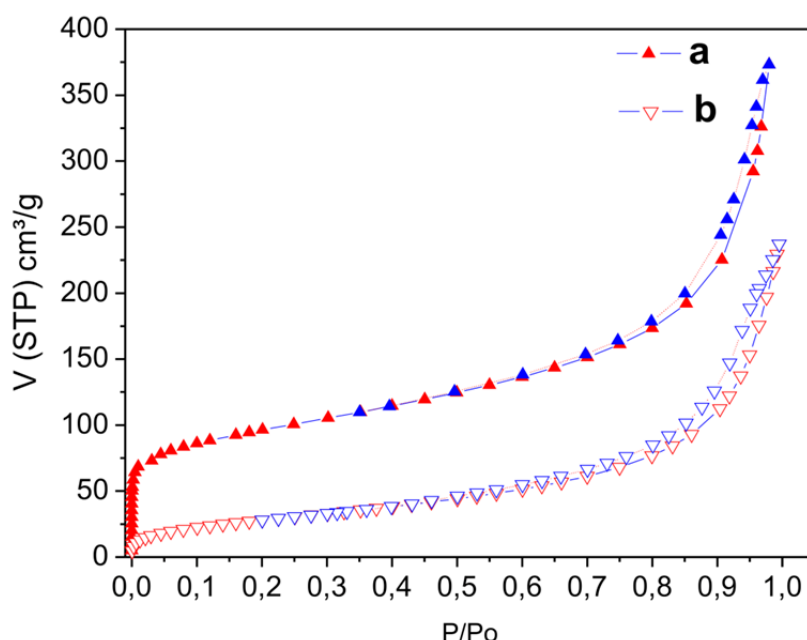


Figura 3.11. Isothermas de adsorción-desorción de N_2 de a) sepiolita y b) la nanoarquitectura Sep/NP-50%.

3.2.1.1. Nanoestructuras preparadas por tratamiento térmico de Sep/NPs-50%

Se han realizado tratamientos térmicos de la nanoarquitectura Sep/NPs-50% para ver si es posible que mantenga la nanoestructuración original y se puedan obtener materiales que presenten otras características especiales. Para ello se ha procedido por un lado a la eliminación del ácido oléico asociado a las AO-NPs por calcinación de la muestra (tratamiento térmico en atmósfera con oxígeno), y por otro a la transformación del ácido oléico en material carbonoso que permanezca asociado a la nanoestructura (tratamiento de pirólisis de la muestra en atmósfera inerte). Tanto para el proceso de tratamiento térmico en aire como en atmósfera de N_2 se han llevado las muestras hasta una temperatura de 500°C y de 800°C . En el primer caso es esperable que la estructura de la sepiolita se mantenga ya que el silicato sólo se habrá

transformado por deshidratación total en la fase conocida como “sepiolita anhidra” debido al proceso de *folding* de las fibras (Ruiz-Hitzky, 1974; Fernández, 1978), y en el segundo caso se aproxima a la temperatura de transformación de fase de la asociado a la transformación de la sepiolita anhidra ($\text{Mg}_8\text{Si}_{12}\text{O}_{30}(\text{OH})_4$) en enstatita MgSiO_3 (Nagata y col., 1973; Fernández, 1978). En la Figura 3.12 se muestran los diagramas de difracción de rayos X de las distintas muestras preparadas por tratamiento térmico de pirólisis a 800°C (Sep/NPs-50%-P₈₀₀) y 500°C (Sep/NPs-50%-P₅₀₀), así como por calcinación en aire a 800°C (Sep/NPs-50%-C₈₀₀) y a 500°C (Sep/NPs-50%-C₅₀₀). Los diagramas claramente muestran diferencias con los obtenidos de los compuestos sin tratamiento térmico lo que evidencia que hay cambios en la estructura cristalina de la nanoestructura Sep/NPs-50% original así como con respecto a los materiales de partida. Se comprueba que sólo en los tratamientos térmicos a 500°C se mantiene la estructura de la sepiolita, mientras que el tratamiento a 800°C en todos los casos produce la desaparición de los picos de difracción característicos de la sepiolita lo que indica que si bien la temperatura de tratamiento está por debajo de la reportada para la transformación en enstatita (Fernández, 1978), las condiciones del tratamiento producen un importante cambio estructural, tal y como se deduce del difractograma de la sepiolita pirolizada a 800°C (Sep-P₈₀₀, Fig. 3.12). Adicionalmente el tratamiento térmico también provoca importantes cambios en los picos de difracción relacionados con las NPs que en todos los casos tienen bastante variación con respecto a los difractogramas observados de las AO-NPs.

En el caso del tratamiento térmico mediante calcinación de la nanoarquitectura Sep/NPs-50%, se observa que para valores de temperatura del orden de los 500 °C se modifica levemente la parte del difractograma que corresponden a la sepiolita y empiezan a aparecer picos correspondientes a otra fase de hierro que es la hematita ($\alpha \text{Fe}_2\text{O}_3$) (Ficha ICSD # 082137). El resultado obtenido de la calcinación a 500°C, es un sistema formado por sepiolita con un sistema *core-shell* formado por nanopartículas con núcleos de magnetita y una corteza de hematita. En el caso de las muestras calcinadas a 800°C se pierde completamente la estructura de la sepiolita al colapsar sus canales, formando

la estructura llamada enstatita. Para el caso de las NPs se evidencia la aparición con mas intensidad de los picos correspondientes a la hematita, esto corrobora que la estructura *core-shell* formada en las NPs va a tener una capa superficial de hematita de mayor espesor que las muestras tratadas a 500°C (Fig.3.13). Este proceso de oxidación de la superficie de las AO-NPs va a afectar directamente al comportamiento magnético de la muestra (Capítulo 4).

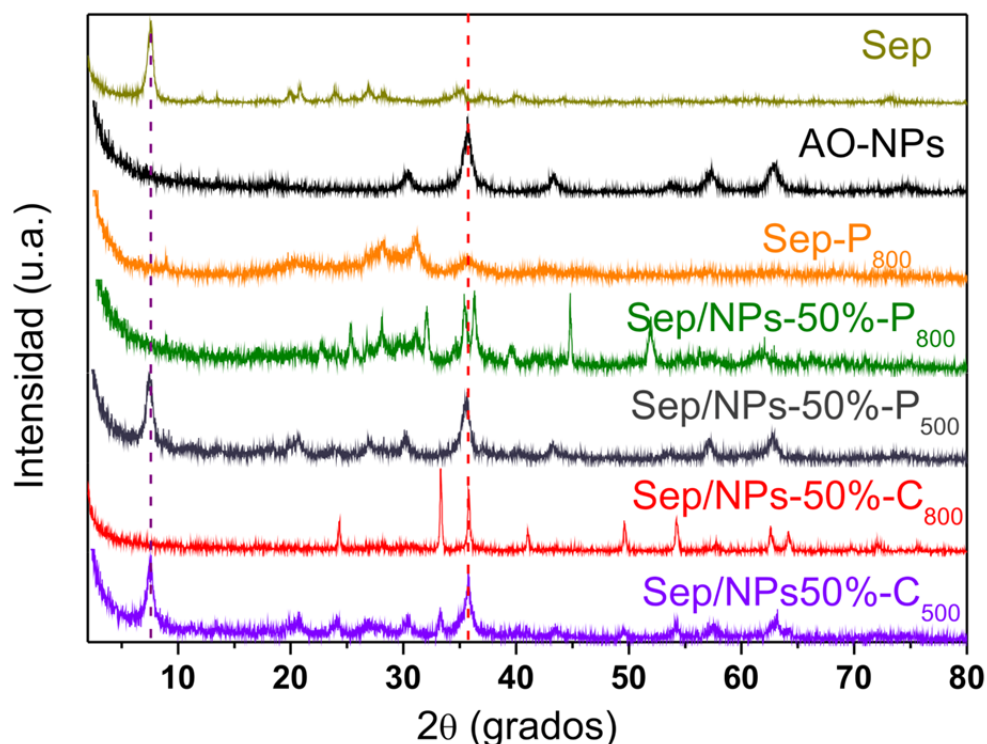


Figura 3.12. Diagramas de DRX de (mostrados de arriba a abajo): sepiolita y AO-NPs de partida, sepiolita pirolizada a 800°C (Sep-P₈₀₀), nanoarquitectura Sep/NPs-50% tras ser sometida a diversos tratamiento térmicos: pirolizada a 800°C (Sep/NPs-50%-P₈₀₀) y 500°C (Sep/NPs-50%-P₅₀₀), y calcinada en aire a 800°C (Sep/NPs-50%-C₈₀₀) y a 500°C (Sep/NPs-50%-C₅₀₀).

Además de cambiar la naturaleza de las NPs, los tratamientos térmicos afectan asimismo a las características texturales del material nanoestructurado implicado. En la Tabla 3.5 se recogen los valores de superficie BET determinados por el método de “un punto” (Nagata y col., 1973; Fernández, 1978) para las mismas. Es de destacar que tanto el tratamiento térmico de la nanoarquitectura

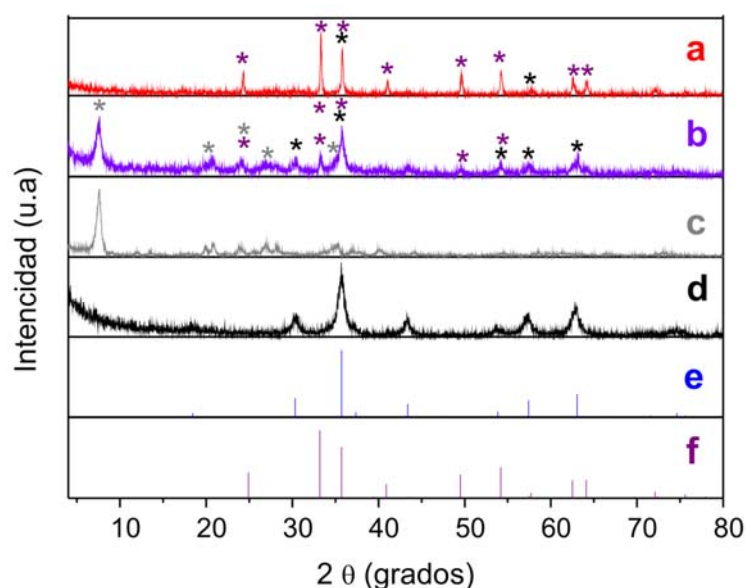


Figura 3.13 Diagramas de DRX (de arriba a abajo) de las muestras: (Sep/NPs-50%-C₈₀₀), (Sep/NPs-50%-C₅₀₀), AO-NPs y sepiolita de partida, comparados con los diagramas de varios sistemas de óxidos de hierro que incluyen la magnetita Fe₃O₄ (Ficha ICSD # 029129) y la hematita α Fe₂O₃ (Ficha ICSD # 082137).

Sep/NPs-50% a 500°C en aire o atmosfera inerte origina nanoarquitecturas con una superficie específica ligeramente superior que, no parece pueda deberse exclusivamente a la pérdida de masa por descomposición del ácido oleico. Probablemente tenga lugar también una reorganización de las NPs sobre la superficie de la sepiolita que deje parte de esta accesible al N₂. Cuando el tratamiento se lleva hasta 800°C el cambio estructural en la sepiolita origina modificaciones más drásticas en las propiedades texturales dando lugar a nanoarquitecturas con valores de superficie específica reducidos hasta unos 40 m²/g.

Tabla 3.5 Valores aproximados de la superficie específica determinada por el método “BET de un punto” de las nanoarquitecturas Sep/NPs-50% tratadas térmicamente en distintas condiciones

Muestra	Superficie específica ² (m /g)
sepiolita	303
Sep/NPs-50%	72
Sep/NPs-50%-P ₅₀₀	97
Sep/NPs-50%-P ₈₀₀	39
Sep/NPs-50%-C ₅₀₀	102
Sep/NPs-50%-C ₈₀₀	42

Dada la relevancia que la naturaleza de las NPs de magnetita en las nanoarquitecturas sometidas a un tratamiento térmico puede tener en las propiedades de los materiales resultantes, se ha realizado un estudio más profundo sobre su naturaleza, especialmente en el caso de las nanoestructuras obtenidas por tratamiento térmico en atmósfera inerte, puesto que las propiedades magnéticas de dicho material sufre cambios muy relevantes, tal y como se discute en el Capítulo 4 de esta Tesis Doctoral. Por ello se han obtenido las curvas del análisis térmogravimétrico (ATG) acopladas a las de análisis térmico diferencial (ATD) tanto de las AO-NPs como de la nanoarquitectura Sep/NPs-50%. Las muestras se calientan desde temperatura ambiente hasta 1000°C bajo un flujo de N₂, lo que permitirá analizar los cambios que se dan en estas muestras mientras se produce un tratamiento térmico parecido al que se produce durante el proceso de pirólisis. En las Figuras 3.14 y 3.15 se muestran los resultados obtenidos para las nanopartículas AO-NPs y la nanoarquitectura correspondiente de sepiolita, respectivamente. En el caso de las AO-NPs se observan dos claros eventos de pérdida de masa de aproximadamente 17% hasta 400°C con dos claros máximos en el DTG a 240 y 330°C asociados a una pérdida de masa de 4.5 y 10.9%, respectivamente. En ATD de esa zona se observa un proceso endotérmico hacia 315°C. Por encima de 600° y hasta unos 900°C se produce otra significativa pérdida de masa de hasta 13.5% en dos etapas una centrada en torno a 730°C (con un hombro en el DTG a 700°C) y otra próxima a 900°C, la primera de ellas acompañada de un evento endotérmico en el ATD también hacia 730°C. La interpretación de estos resultados es complicada teniendo en cuenta que la cantidad total de ácido oléico es de 18%, lo que implicaría que todo se ha eliminado por pirólisis hasta 400°C y que las transformaciones posteriores deben implicar eliminación de oxígeno asociado al óxido de hierro, que por tanto bajo la atmósfera de nitrógeno sufre un proceso de reducción.

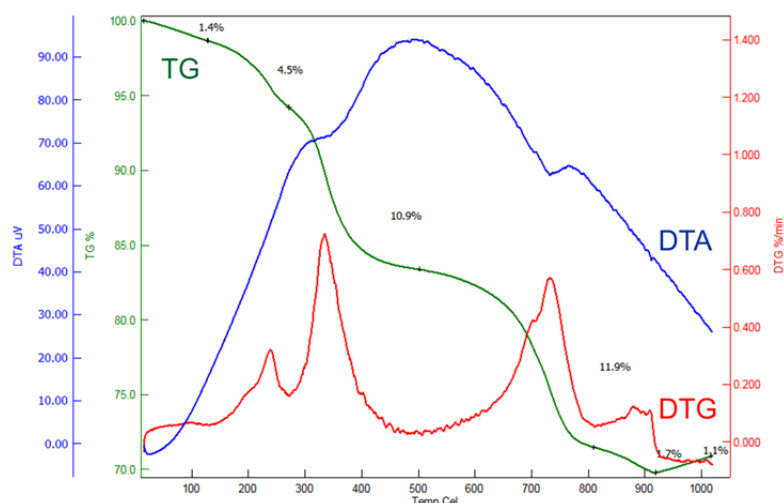


Figura 3.14. Curvas de TG, DTG y ATD de las AO-NPs sometidas a un tratamiento térmico desde temperatura ambiente hasta 1000°C (5°C/min) bajo un flujo de 200 ml/min de N₂.

En el caso de la nanoarquitectura Sep/NPs-50% se observa una pérdida de masa de 4,1% por debajo de 200°C asociada probablemente a la eliminación de agua asociada a la sepiolita. Entre 200 y 500°C se produce una pérdida de masa del 10% que transcurre en dos procesos hacia 305 y 330°C según muestra el DTG con un ligero efecto endotérmico pero poco definido en el ATD (Fig. 3.15). Este proceso que debe implicar la pérdida del agua zeolítica y coordinada de la sepiolita (Nagata y col., 1973; Fernández, 1978) junto con eventos de pirolisis del ácido oleico asociado a las AO-NPs presentes en la nanoarquitectura y que claramente lleva asociada una pérdida de masa mucho menor que la esperada si se considera lo observado en las AO-NPs, lo que implicaría la presencia de algún residuo carbonoso procedente de la pirolisis del ácido oleico que permanece asociado al silicato. Igualmente, entre 500 y 800°C se produce una pérdida de masa de 7,6% con la mayor pérdida centrada hacia 720°C (Fig. 3.15 curva de DTG) y un pequeño efecto endotérmico centrado a 695°C en el ATD (Fig. 3.15 curva de ATD), que probablemente este también asociado a transformaciones de las nanopartículas de óxido de hierro. El pequeño efecto endotérmico hacia 830°C está asociado a la transformación de sepiolita en enstatita (Nagata y col., 1973; Fernández, 1978).

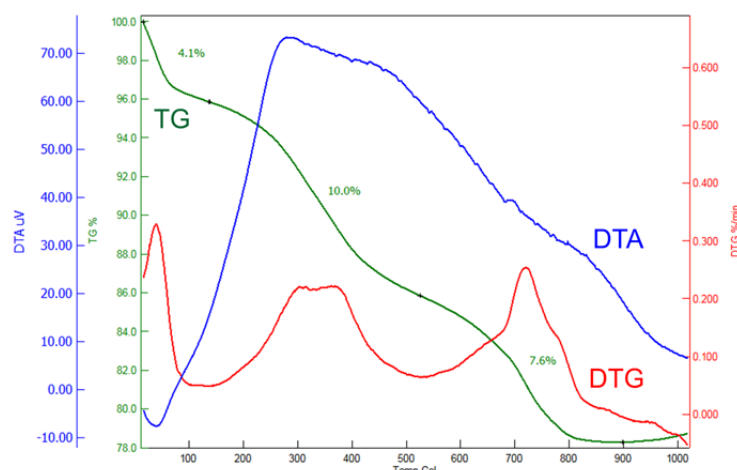


Figura 3.15. Curvas de TG, DTG y ATD de las Sep/NPs-50% sometidas a un tratamiento térmico desde temperatura ambiente hasta 1000°C (5°C/min) bajo un flujo de 200 ml/min de N₂.

Se han analizado con mayor profundidad los diagramas de DRX de las AO-NPs y de la nanoarquitectura Sep/NPs-50% pirolizadas a 800°C para intentar entender cuál puede ser la transformación que sufren las nanopartículas AO-NPs sometidas a un tratamiento térmico en ausencia de oxígeno. En la Figura 3.16 se muestran los difractogramas de la muestra AO-NPs-P₈₀₀ y de la nanoarquitectura Sep/NPs-50%-P₈₀₀ comparándolos con los de la magnetita, así como con los de varios sistemas en los que el Fe se encuentre más reducido como es el caso del FeO y del Fe metálico. Como puede comprobarse en el caso de las AO-NPs-P₈₀₀ se comprueba la presencia de las tres fases lo que implica que en el proceso de pirolisis llevado a cabo se ha producido una reducción parcial del hierro superficial de las AO-NPs que se reduce a Fe metálico y que tras ser expuestas nuevamente al aire pueden volver a oxidarse parcialmente pasando a FeO (Fig. 3.17).

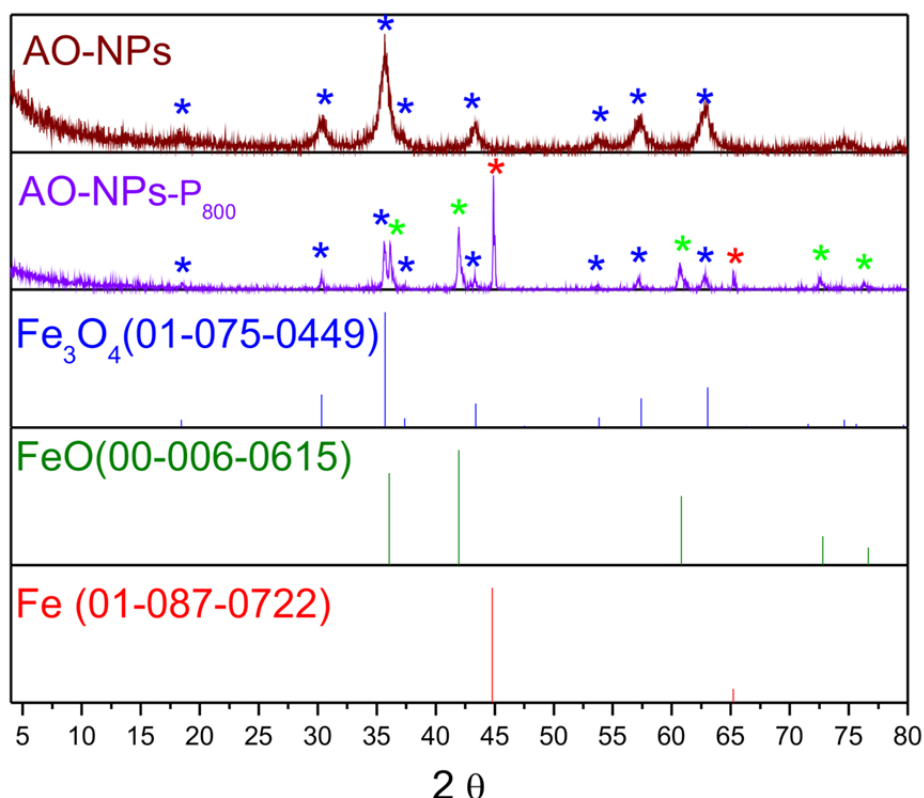


Figura 3.16. Diagramas de DRX de las AO-NPs-P₈₀₀ y la nanoarquitectura Sep/NPs-50%-P₈₀₀ comparados con los diagramas de varios sistemas de hierro que incluyen la magnetita Fe₃O₄ (Ficha ISCD # 029129), FeO (Ficha ISCD #) y Fe (Ficha ISCD # 064998).

Si el sistema se trata térmicamente manteniendo un flujo de aire, se pierde la capa de tensioactivo por combustión a CO₂ y H₂O, mientras que la magnetita evoluciona a hematita produciéndose una oxidación superficial de la muestra. En este proceso la magnetita no pasa completamente a hematita y lo que queda después del tratamiento térmico es una nanopartícula (*core-shell*) formada por un núcleo de magnetita y una corteza de hematita. Cuando se piroliza la muestra Sep/NPs-50%, se observa que aparecen picos en el difractograma que corresponden a hierro metálico y a óxido de hierro. Puede suponerse que en el proceso de calcinación el núcleo de la NPs sigue siendo de magnetita recubierta por una capa de hierro metálico la cual se puede oxidar superficialmente creando una capa de FeO, la cual a su vez estaría recubierta por una capa de carbono formado por reducción del ácido oleico. Este proceso de reducción que ha ocurrido en las nanopartículas, está producido por la suma de dos factores, uno es la variación térmica en presencia de atmósfera de

nitrógeno y el otro es la interacción de la superficie de la partícula con el ácido oleico, lo que favorece el proceso de reducción (Fig. 3.17).

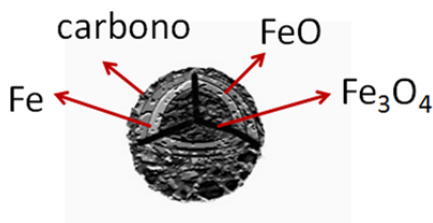


Figura 3.17. Esquema sobre la posible naturaleza de las AO-NPs- P_{800} que incluye un núcleo de Fe_3O_4 recubierto de una capa de Fe , una más externa de FeO cubierta por una capa de carbono.

Para apoyar esta interpretación se han caracterizado mediante reducción térmica programada (TPR) las nanoarquitecturas Sep/NPs-50% y Sep/NPs-50%- P_{800} (colaboración con el Dr. Elies Molins del ICMAB-CSIC). En la Figura 3.18 se muestran las curvas del estudio llevado a cabo en las muestras calentadas previamente a 500°C bajo Ar para eliminar humedad y otras moléculas adsorbidas y luego se siguió calentando hasta 900°C en atmósfera reductora de H_2/Ar (5% v/v). Las curvas TPR de ambas nanoarquitecturas muestran diferencias muy significativas siendo claramente distinguibles tres picos en la curva correspondientes a la muestra Sep/NPs-50% que podrían estar asociados a tres etapas de reducción.

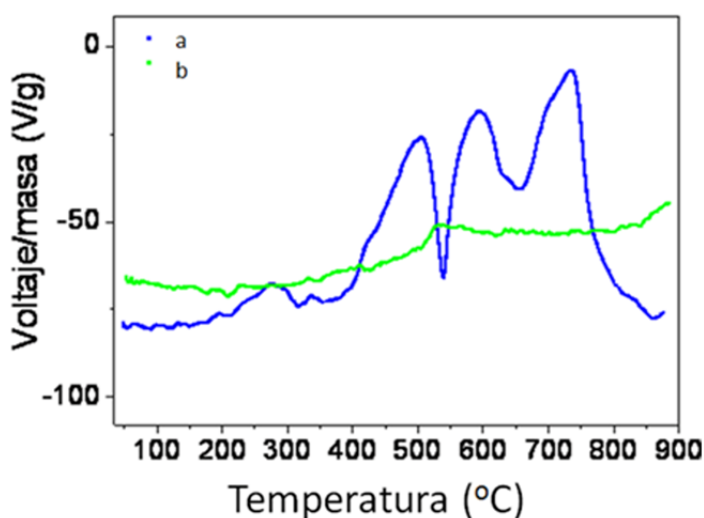


Figura 3.18. Curvas de reducción térmica programada (TPR) de las nanoarquitecturas a) Sep/NPs-50% y b) Sep/NPs-50%- P_{800}

En concreto, el primer proceso podría deberse a la reducción de la capa de maghemita de la parte externa de las NPs a magnetita y posteriormente la magnetita se reduce a FeO y en la última etapa éste pasaría a Fe. En la nanoarquitectura Sep/NPs-50%-P₈₀₀ se observa un proceso menos claro en el que la señal obtenida no varía excesivamente con la temperatura. En realidad tal y como ya se ha señalado, en este caso parte de las NPs ya están reducidas manteniéndose la fase magnetita sólo en el núcleo. Los datos de análisis químico por ICP del contenido en Fe de la muestra Sep/NPs-50% antes y después del tratamiento térmico a 800°C en atmósfera inerte y en aire muestra claramente variaciones en su contenido que pueden correlacionarse con la presencia del hierro no como magnetita sino como otras fases. En la Tabla 3.6 se muestra ese contenido y teniendo en cuenta las fases detectadas por DRX en cada una de las muestras tratadas térmicamente se ha tratado de estimar el contenido en las mismas. Dado que la pérdida del ácido oleico es diferente según el tratamiento, se ha supuesto que para el caso de la calcinación todo el compuesto orgánico se eliminó por combustión y que en el caso de la nanoarquitectura Sep/NPs-50%-P₈₀₀ se produce un residuo carbonoso.

Cuando se comparan las imágenes de FE-SEM del material nanoestructurado Sep/NPs-50%-P₈₀₀ con las de la muestra antes de ser tratada térmicamente (Fig. 3.19) se observa que el aspecto es algo diferente y las AO-NPs tras el tratamiento térmico parecen estar algo más aglomeradas sobre las fibras de sepiolita. En todo caso es difícil saber si esa agregación es debida a la formación de una capa de carbón a partir del ácido oleico que rodeaba a las AO-NPs. Las imágenes de TEM (Fig. 3.20) confirman la presencia de las NPs aglomeradas las cuales se mantienen asociadas a las fibras de sepiolita.

Tabla 3.6. Contenido en Fe en las nanoarquitecturas Sep/NPs-50% y contenido relativo en especies de hierro estimado considerando los resultados de DRX.

muestra	contenido en Fe (%)	contenido aproximado en especies de Fe		
		magnetita (%)	hierro metálico (%)	maghemita (%)
Sep/NPs-50%	21,70	29.9	-	-
Sep/NPs-50%-P ₈₀₀	23,09	31.9	0,023	-
Sep/NPs-50%-C ₈₀₀	28,46	32.9	-	34,0

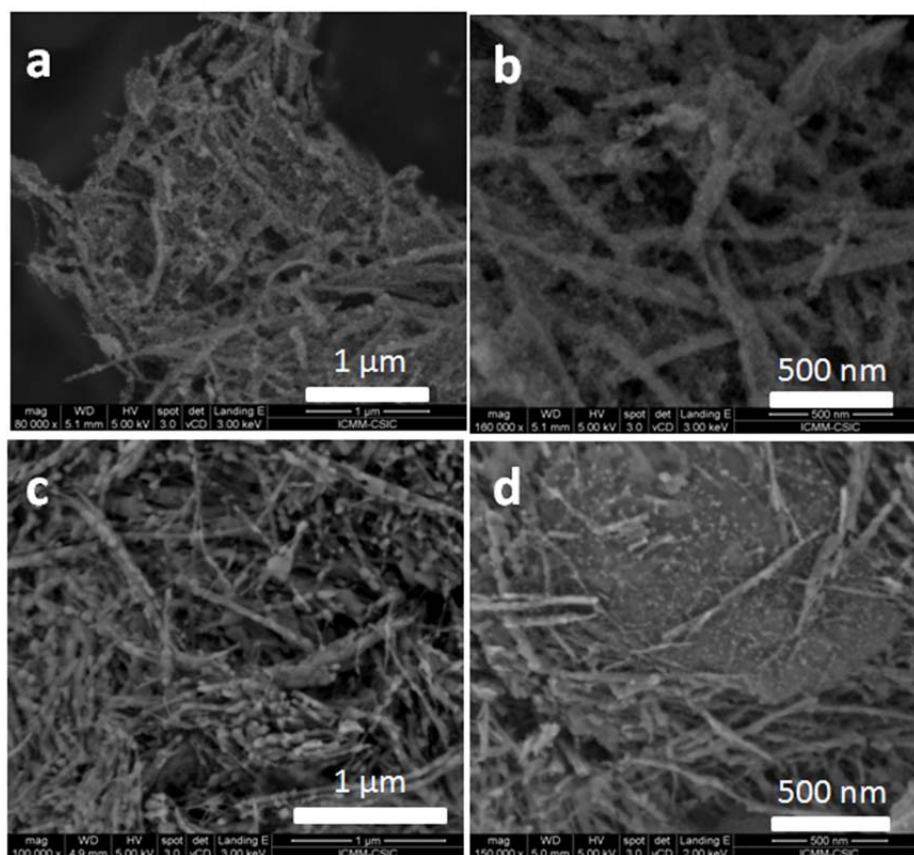


Figura 3.19. Imágenes de FE-SEM de la nanoarquitectura Sep/NPs-50% antes (a y b) y después del tratamiento a 800°C bajo atmósfera de N_2 (c y d).

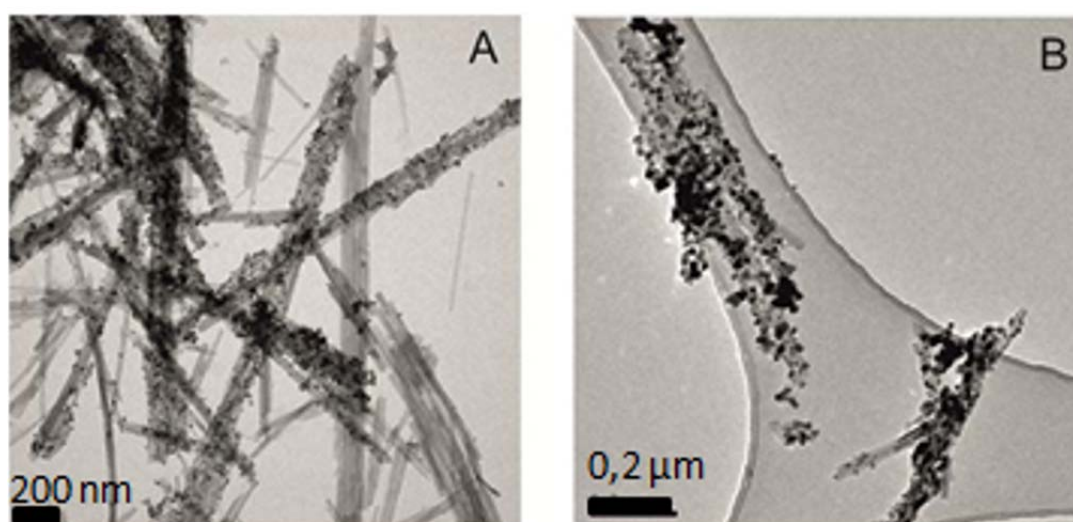


Figura 3.20. Imágenes de TEM de la nanoarquitectura Sep/NPs-50% antes (A) y después del tratamiento a 800°C bajo atmósfera de N_2 (B).

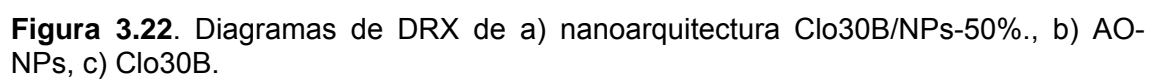
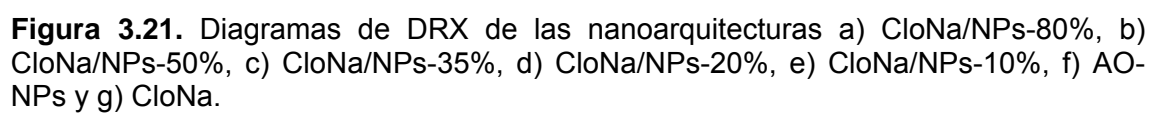
3.2.2 Materiales nanoestructurados basados en silicatos laminares tipo montmorillonita y AO-NPs preparados por infiltración de un ferrofluido

A la vista de la eficiencia y rapidez para conseguir el ensamblado de NPs de magnetita en sepiolita utilizando AO-NPs presentes en un ferrofluido se ha utilizado esta aproximación para llevar a cabo la preparación de otras nanoarquitecturas basadas en el ensamblado a una arcilla laminar como es el caso de la montmorillonita. En este caso el contenido en centros de potencial anclaje (hidroxilos externos) presentes en la superficie externa del silicato es menor que en el caso de la sepiolita, se ha utilizado una montmorillonita intercambiada con iones Na^+ (CloNa). Igualmente, ante la posibilidad de que se produzca una incorporación de las AO-NPs en el espacio interlaminar, se ha empleado una organoarcilla (Clo30B), donde los organocaciones confieren al espacio interlaminar un carácter organofílico. En la Tabla 3.7 se recogen las características de las distintas nanoarquitecturas basadas en montmorillonita, preparadas así como el contenido en AO-NPs estimado a partir del contenido en carbono de las muestras deducido del análisis químico elemental CHN. En el caso de las nanoarquitecturas basadas en la organoarcilla (Clo30B) se ha considerado que pudiera eventualmente producirse una eliminación parcial de organocaciones de la interlámina. Para el cálculo se ha tenido en cuenta la cantidad de C asociada a las AO-NPs con la diferencia entre el valor total del análisis de carbono y el que estaría asociado a los organocaciones, valor que se deduce del contenido en nitrógeno, ya que el organocation alquilamonio es la única especie que contiene N en el sistema.

Tabla 3.7. Características de las nanoarquitecturas basadas en el ensamblado de AO-NPs con la arcilla montmorillonita a partir de ferrofluidos con distinto contenido en NPs.

Muestra	%C	%N	Contenido real en AO-NPs
CloNa/NPs-10%	1,48	0	10,8
CloNa/NPs-20%	2,93	0	21,3
CloNa/NPs-35%	4,54	0	33,0
CloNa/NPs-50%	6,5	0,01	47,3
CloNa/NPs-80%	11,09	0,09	80,6
Clo30B	18,64	0,86	-
Clo30B/NPs-50%	16,20	0,54	48,2

En la Figura 3.21 se recogen los diagramas de difracción de rayos X de las nanoarquitecturas basadas en la arcilla que contiene iones Na^+ como catión de cambio. Se confirma que en todas las nanoarquitecturas los picos de la montmorillonita de partida (CloNa) aparecen en la misma posición y en concreto la reflexión más intensa correspondiente al plano (001) se mantiene inalterada en 1,24 nm lo que indica que en el proceso no se ha producido ninguna intercalación en el espacio interlaminar. La presencia en los diagramas de algunas de las reflexiones más intensas asociadas a las AO-NPs indican la presencia de las mismas, aumentando como cabía esperar su intensidad con el contenido inicial de las mismas en el ferrofluido empleado en la síntesis. En el caso de utilizar una montmorillonita que presenta organocaciones en el espacio interlaminar, los correspondientes diagramas de DRX (Fig. 3.22) indican que en este caso tampoco se produce intercalación de las nanopartículas AO-NPs a pesar de que en este caso el entorno interlaminar es fuertemente organofílico. La separación entre laminas consecutivas no ha sido suficiente para favorecer la incorporación de las nanopartículas, pudiendo deducirse un espaciado basal de 1,71 nm. Aparentemente en el caso de la nanoarquitectura Clo30B/NPs-50% la intensidad relativa de los picos correspondientes a las AO-NPs respecto a los de la montmorillonita aparecen con mayor intensidad si se compara con la nanoarquitectura CloNa/NPs-50% con una composición próxima. Sin embargo debe tenerse en cuenta que a efectos comparativos en la nanoarquitectura Clo30B/NPs-50% el contenido real en arcilla es menor puesto que debe considerarse la mayor masa de los cationes alquilamonio que en el caso de las muestras con cationes Na^+ .



Las imágenes de FE-SEM de las distintas nanoarquitecturas basadas en montmorillonita (Fig. 3.23 y Fig. 3.24) muestran claramente la presencia de las AO-NPs en la superficie de las partículas de arcilla, apareciendo regiones donde se acumulan de manera más significativa. Es patente que cuando el contenido de AO-NPs aumenta en el sistema se observan zonas con un mayor grado de agregación de las nanopartículas AO-NPs. Para determinar con más precisión la distribución de las AO-NPs en relación a la arcilla y ver el grado de agregación de las mismas se han obtenido imágenes de microscopía TEM (Fig. 3.25). En las imágenes se observa como las AO-NPs tienden a recubrir la superficie externa de las partículas de arcilla y que, independientemente de la naturaleza del catión interlaminar las NPs se colocan sobre la arcilla y en ocasiones se producen agregados de las mismas en regiones entre partículas de arcilla. Es sabido que existe una mayor abundancia relativa de hidroxilos (Si-OH) en los bordes de las partículas de arcilla en comparación con la superficie de las mismas.

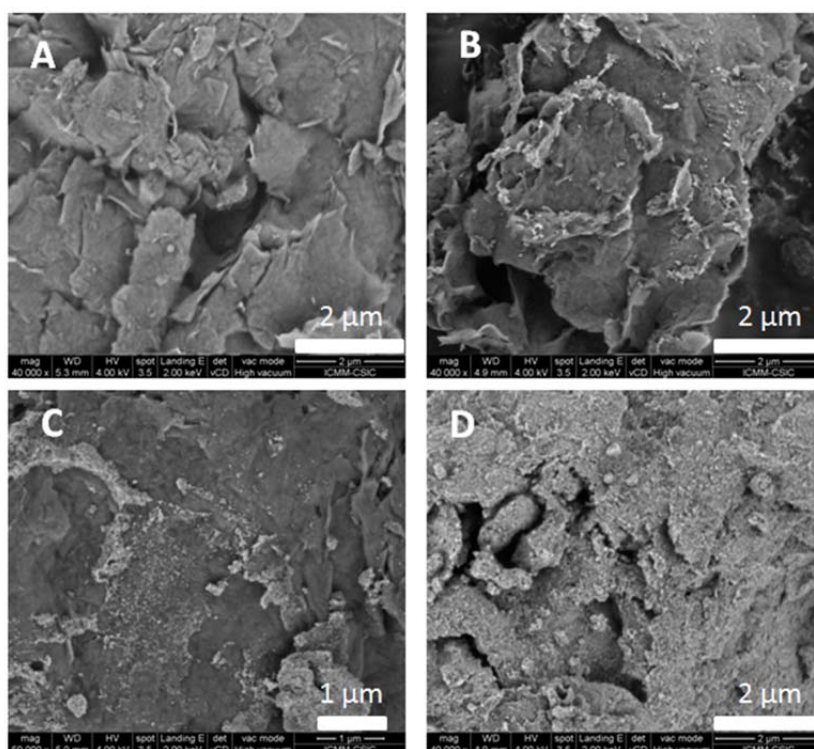


Figura 3.23. Imágenes FE-SEM de a) CloNa y de las nanoarquitecturas b) CloNa/NPs-20%, c) CloNa/NPs-50% y d) CloNa/NPs-80%.

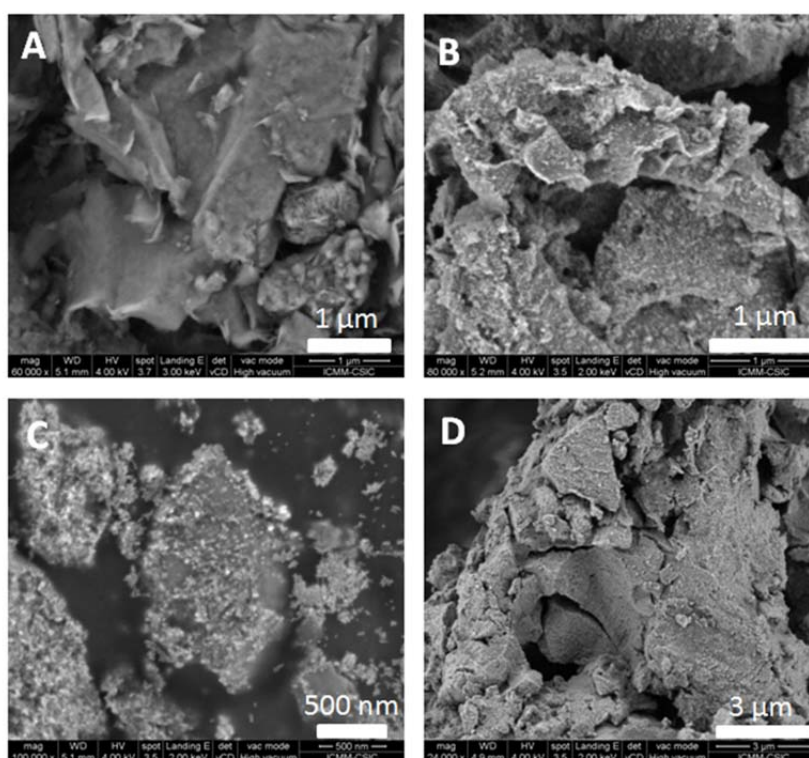


Figura 3.24. Imágenes FE-SEM de a) Clo30B y de las nanoarquitecturas b) Clo30B/NPs-20%, c) Clo30B/NPs-50% y d) Clo30B/NPs-80%.

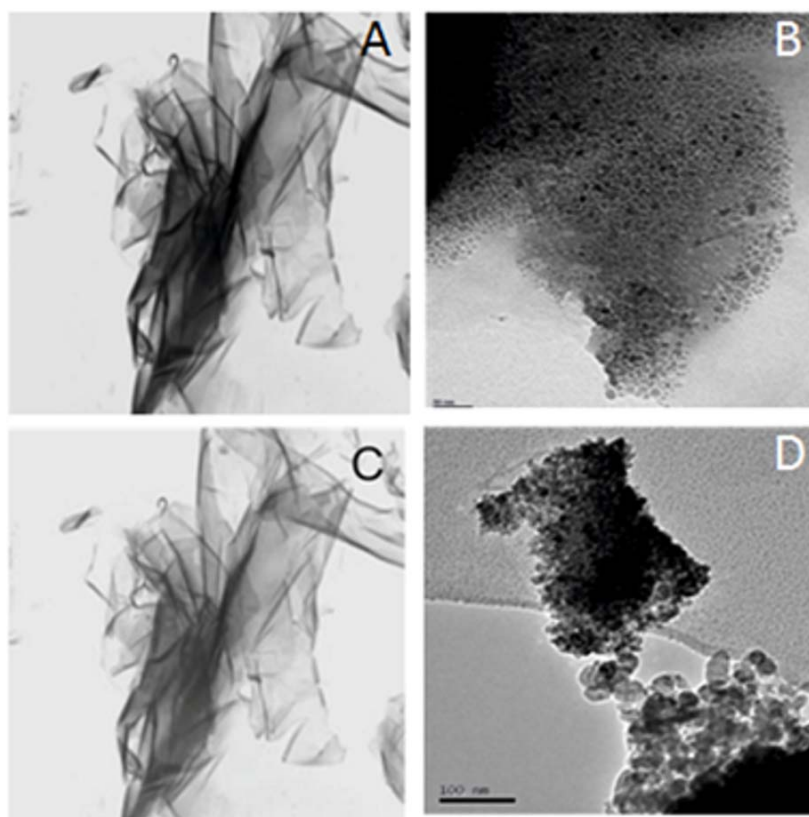


Figura 3.25 Imágenes de microscopía electrónica de transmisión de las nanoarquitecturas CloNa/NPs-50% (B) y Clo30B/NPs-50% (B). Las imágenes (A y C) corresponden a la CloNa y Clo30B de partida, respectivamente.

La espectroscopía FTIR señala en el caso de las muestras basadas en CloNa la presencia de bandas asignables a los grupos pertenecientes al ácido oleico de las AO-NPs, de manera comparable al de la sepiolita anteriormente comentado. En la Figura 3.26 se muestran los espectros FTIR de las nanoarquitecturas basadas en montmorillonita conteniendo cationes alquilamonio (Clo30B) donde aparecen las bandas correspondientes a dichos cationes junto a las del ácido oleico que incluyen la nanopartículas. No se aprecian cambios significativos en cuanto a desplazamientos de frecuencias características de ambas componentes en el material nanoestructurado.

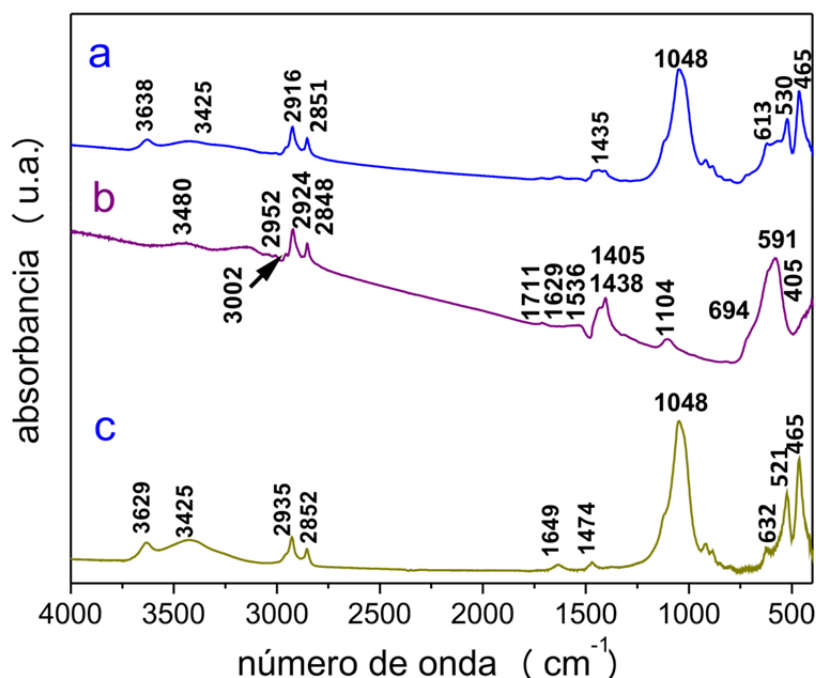


Figura 3.26. Espectros de FTIR de a) AO-NPs, b) Clo30B, c) nanoarquitectura Clo30B/NP-50%.

La evaluación de las propiedades texturales de las nanoarquitecturas basadas en montmorillonita muestra valores de superficie específica muy bajas del orden de 2 y 1 m²/g para las nanoarquitecturas CloNa/NPs-50% y Clo30B/NPs-50%, respectivamente. Estos valores son significativamente menores que los de la misma arcilla de partida que eran de 30 m²/g y 6 m²/g, para la arcilla intercambiada con iones Na⁺ y alquilamonio, respectivamente. Este resultado

claramente apoya el hecho de que las AO-NPs se disponen en la superficie externa de las partículas de arcilla sin penetración en el espacio interlaminar que provocaría una separación entre las láminas de la arcilla creando galerías actuando modo de pilares (superficie específica máxima en este tipo de arcillas es de aproximadamente $700 \text{ m}^2/\text{g}$; (Olphen, 1977) REF). El hecho de que el espacio interlaminar no se modifique en el proceso de ensamblado de las AO-NPs apunta a que en las nanoarquitecturas deberían de mantenerse inalteradas las propiedades de cambio iónico y de adsorción de la arcilla involucrada. De hecho como se expone en el Capítulo 5, estas arcillas presentan capacidad de adsorción de azul de metileno, que como ya se ha establecido anteriormente tiene capacidad de ser adsorbido en los espacios interlaminares de las arcillas de tipo esmectítico (Cenens y Schoonheydt, 1988).

Tomando como base estos resultados, se recoge en la Figura 3.27 un esquema general del proceso de formación de las nanoarquitecturas basadas en el ensamblado de AO-NPs a montmorillonita. La afinidad de las AO-NPs por la arcilla organofílica garantizaría su asociación a través de interacciones entre las cadenas de ácido oleico y las del alquilamonio en el caso de la Clo30B. En el caso de la arcilla CloNa, los mecanismos que pueden invocarse pueden incluir las interacciones del carboxilo del ácido oleico con grupos OH del borde de los microcristales de arcilla, así como efectos electrostáticos teniendo en cuenta la carga negativa de la superficie de la arcilla y la carga positiva de las NPs de magnetita (compensación de carga compartida por los grupos carboxilo del ácido oleico y por la carga superficial del silicato).

3.2.3 Materiales nanoestructurados basados en el ensamblado de AO-NPs a otros sólidos porosos por infiltración de un ferrofluido.

Analizando los resultados sobre los tres tipos de soporte utilizados para formar los materiales nanoestructurados por infiltración en arcillas como anteriormente se ha descrito, se puede deducir que dependiendo de la estructura de la arcilla variará la cantidad de partículas de magnetita ancladas por peso de material total. Esto responde a la hipótesis de que las NPs se anclan a los centros OH superficiales de los materiales con los cuales interacciona el ferrofluido. Si se

cumple esta hipótesis se podría generalizar el proceso afirmando que las NPs se anclan a cualquier tipo de sólido inorgánico, orgánico o incluso híbrido orgánico-inorgánico, ya sea cristalino, vítreo o amorfo que presente grupos hidroxilos en su interface superficial incluyendo grupos OH presentes en funciones orgánicas muy variadas u otro tipo de funciones. Este es especialmente el caso de diversos óxidos e hidróxidos metálicos, de las sílices, silicatos y silicoalúminas, arcillas, zeolitas y otros zeotipos, cerámicas porosas, materiales carbonosos, ciertos materiales poliméricos, biopolímeros y materiales compuestos de origen sintético o natural como poliamidas, poliuretanos, celulosa y lignocelulosa (algodón, lana, corcho), etc, tal y como hemos comprobado experimentalmente en nuestro trabajo.

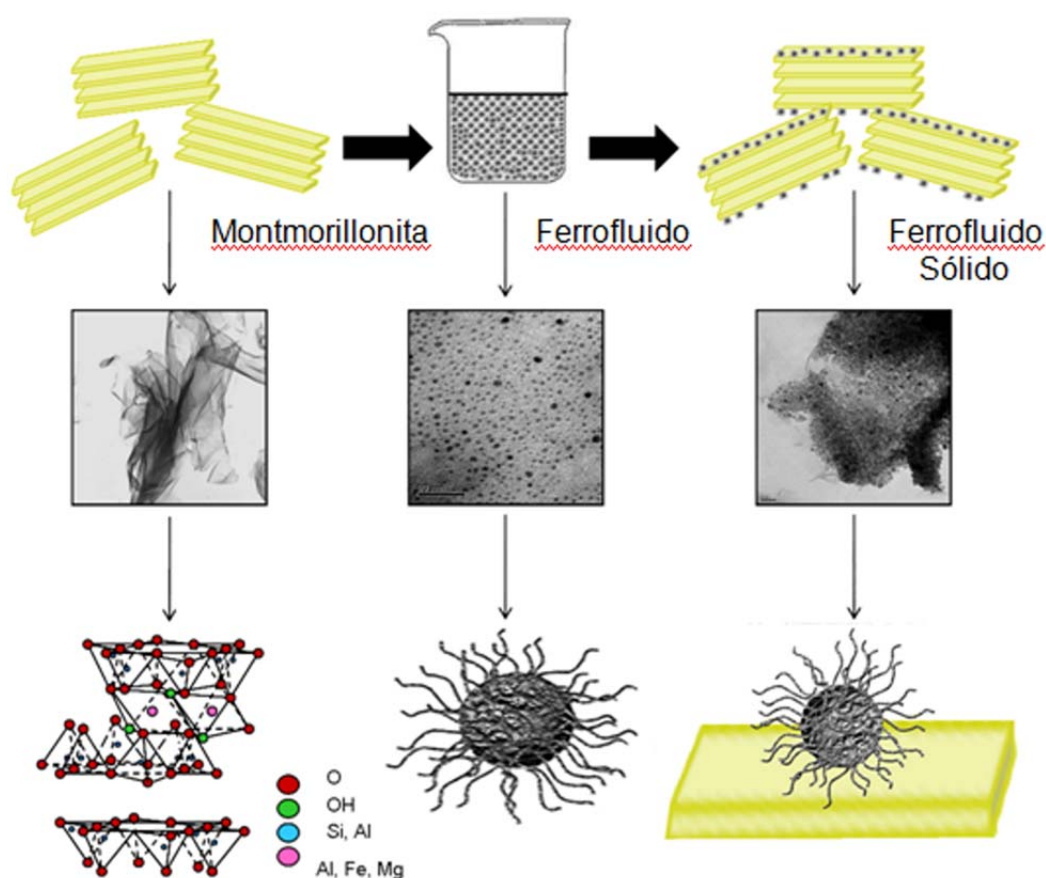


Figura 3.27. Esquema representativo del proceso de formación de las nanoarquitecturas basadas en montmorillonita por ensamblado de AO-NPs presentes en un ferrofuido.

En esta tesis se obtuvieron diversas nanoarquitecturas basadas en sílice tipo Merck 60 (Gs), una zeolita ZSM5 de síntesis (ZSM5), una sílico-alúmina comercial (LA-3P), un carbón activo de tipo Norit (Nor) y otro de tipo Fluesorb B (Flu-B) que incorporan AO-NPs en una relación 1:1, formando los nanomateriales siguientes (Gs/NPs-50%, ZSM5/NPs-50%, LA-3P/NPs-50%, Nor/NPs-50%, Flu-B/NPs-50%), que se describen en capítulo 2 (# 2.2.3). Las nanoarquitecturas obtenidas se diseñaron para comparar su capacidad de adsorción de azul de metileno, con respecto a los nanomateriales Sep/NPs, CloNa/NPs, Clo30B/NPs, también con una relación de AO-NPs del 50% en masa.

En la Figura 3.28 se muestran de manera comparativa los valores de la superficie específica BET de las nanoarquitecturas preparadas, comparados con los de los sólidos porosos de partida. Se observa que la presencia de las AO-NPs provoca una clara disminución de esta propiedad textural lo que podría afectar a la capacidad de adsorción del mismo de la misma manera que ya hemos descrito en las arcillas sepiolita y cloisita. Así, a la hora de buscar aplicaciones es importante tener en cuenta que si bien el ensamblado de las AO-NPs al sólido poroso puede tener como beneficio la incorporación de propiedades superparamagnéticas, este hecho va en detrimento de la superficie disponible en la nanoarquitectura final. Por tanto, será importante en cada caso optimizar la cantidad de AO-NPs que se van a ensamblar a fin de llegar a un compromiso que permita optimizar ambos tipos de propiedades. Como la metodología preparativa es sencilla y controlable, la optimización puede resultar relativamente fácil desde un punto de vista aplicativo.

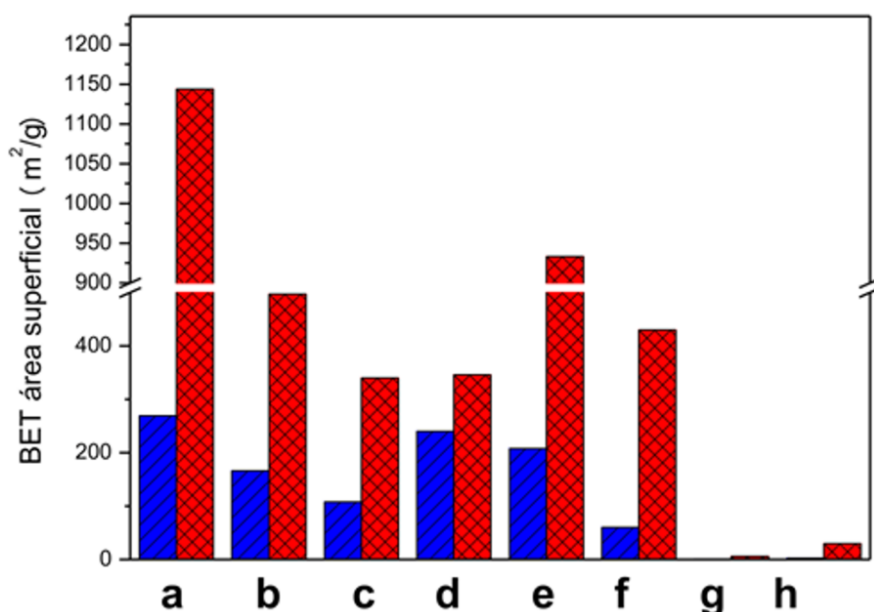


Figura 3.28 Valores de la superficie específica (BET, N₂) de los sólidos porosos (barras a la izquierda) utilizados en la preparación de diversas nanoarquitecturas que incorporan un 50% de AO-NPs preparados a partir de ellos (barras a la derecha) basados en: A) carbón activo en pellets Norit® RO 0.8, B) gel de sílice Merck 60, C) sepiolita, D) silico-alúmina LA3P, E) carbón activo en polvo Fluesorb B, F) zeolita ZSM5, g) Cloisita 30B y h) Closita sódica.

3.3 Nanoarquitecturas basadas en el ensamblado simultáneo de nanopartículas de magnetita y de azul de Prusia a sepiolita: nanoplateformas para extracción de iones Cs⁺.

La preparación de este tipo de nanoarquitecturas se realizó en una primera aproximación empleando el material Sep/NPs-50% preparado por tratamiento de sepiolita con un ferrofluido intentando seguidamente crecer nanocristales de azul de Prusia. Esta aproximación resultó infructuosa debido a que la presencia de ácido oleico sobre las NPs de magnetita no favorece el ensamblado de los cristales de azul Prusia generado. Así pues, se abordó la formación de NPs de magnetita sobre sepiolita en ausencia de tensioactivo, explorando la posibilidad de que la propia sepiolita actuase de algún modo como el tensioactivo controlando el tamaño y grado de agregación de las NPs formadas. El material resultante podría ser luego empleado como substrato sobre el cual crecer los cristales de azul Prusia.

3.3.1 Preparación de nanoarquitecturas basadas en nanopartículas de magnetita (NPm) formadas en presencia de sepiolita.

Como primer paso y debido a que la superficie de la sepiolita parece tener una especial capacidad de interacción con las NPs de magnetita, se ha abordado la preparación de nanoarquitecturas Sep-NPs formando directamente las nanopartículas (en este caso denominadas NPm) en presencia de sepiolita en lugar de un tensioactivo. Tal y como se recoge en el Capítulo 2 (# 2.2.3) el proceso de síntesis es similar al descrito para la formación de las AO-NPs, intentado preparar en este caso las NPs en una cantidad teórica para una relación sepiolita:NPs de 1:1. El sistema resultante se ha etiquetado como Sep/NPm-50%. En la Figura 3.29 se recogen los diagramas de DRX de las nanoarquitecturas Sep/NPm-50% y Sep/NPs-50%, preparadas por ensamblado de nanopartículas de magnetita formadas *in situ* sin tensioactivo y con AO-NPs a partir de un ferrofluido, respectivamente. Se incluyen también los difractogramas de las AO-NPs y de la sepiolita con fines comparativos.

En el diagrama de la nanoarquitectura Sep/NPm-50% se observan claramente las reflexiones más intensas y representativas de la magnetita, confirmando que se ha precipitado el óxido de hierro que se buscaba. El diagrama de las dos nanoarquitecturas es bastante similar, si bien presenta algunas pequeñas diferencias como son la intensidad relativa del pico más intenso de la sepiolita y de la magnetita, dado que el de ésta es más intenso y estrecho en el caso de Sep/NPm-50%. Cuando se normalizan dichos picos se comprueba que para el caso de esta última nanoarquitectura, la relación de intensidades entre los picos más intensos de la sepiolita y el de la magnetita da un valor 0,78 mientras que en el caso de la nanoarquitectura Sep/NPs-50% esa relación se invierte y tiene una relación de 1,61. En todo caso si se compara la relación entre picos de la magnetita en las dos nanoarquitecturas los valores relativos son similares en ambos materiales. Este resultado parece apuntar a que en el caso del material Sep/NPm-50% existe un mayor contenido en NPs de magnetita. A partir de análisis químico mediante EDX empleando el detector de un equipo FE-SEM, se comprueba que la cantidad de hierro en la nanoarquitectura Sep/NPm-50% es de 63 % en masa de NPs con respecto a la sepiolita. Además se observa un pico muy fino y relativamente intenso a 32.83° en 2θ que podría

estar relacionado con la presencia de una contaminación de la muestra, posiblemente con una sal producida en el proceso.

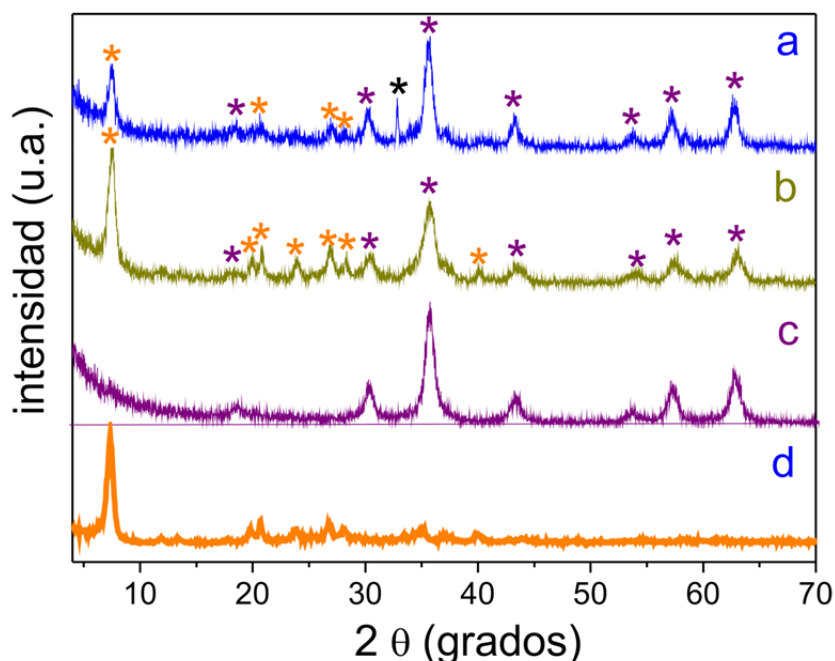


Figura 3.29 Diagramas de DRX de las nanoarquitecturas a) Sep/NPm-50% y b) Sep/NPs-50%, c) AO-NPs y d) sepiolita

En la Figura 3.30 se muestran imágenes de TEM de la muestra Sep/NPm-50% junto con la sepiolita de partida, observándose la formación de agregados de las nanopartículas NPm que en algunos casos no se asocian a las fibras del silicato.

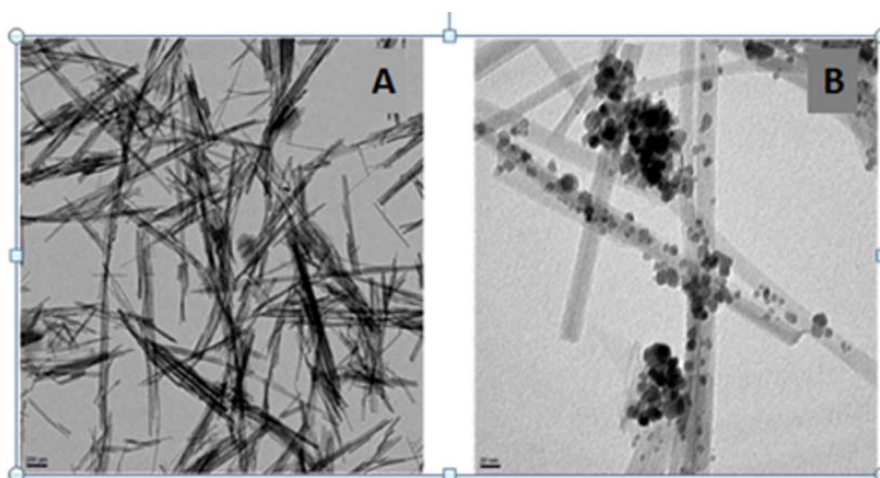


Figura 3.30 Imágenes de TEM de sepiolita (izda.) y de la nanoarquitectura Sep/NPm-50% (dcha.)

3.3.2 Nanoarquitecturas basadas en el ensamblado simultáneo de NPs de magnetita y de azul de Prusia a sepiolita.

Se ha abordado la preparación de un nuevo tipo de materiales nanoestructurados en los cuales además de ensamblar NPs de magnetita a fibras de sepiolita se ha intentado ensamblar tipo de NPs para incorporar nuevas funcionalidades al sistema, creando así verdaderas nanoplataformas multifuncionales en las cuales cada uno de los componentes aporta una determinada propiedad al sistema. En base a esto se ha estudiado ensamblado simultáneo de NPs de magnetita (NPm) y de azul de Prusia (AP). Este último es un compuesto cristalino de fórmula $\text{Fe}_7(\text{CN})_{18}(\text{H}_2\text{O})_x$ donde x es un valor que va de 14 a 16, que tiene interesantes propiedades como quelante de iones Cs^+ y de utilidad para su extracción selectiva. Ambos compuestos AP y NPm se ensamblan simultáneamente a fibras de sepiolita mediante un proceso de precipitación *in situ* en presencia del silicato para formar la nanoarquitectura Sep/NP-AP(#2.2.3). El método de síntesis implica la formación inicial de NPs de magnetita en un procedimiento que como se ha descrito en #3.2.2 describiendo la preparación de la nanoestructura Sep/NPm-50%, permite formar NPs de magnetita ensambladas a sepiolita donde esta de alguna manera actúa como los tensioactivos limitando la agregación de las nanopartículas. En el presente caso, el crecimiento de las NPs de magnetita se ve controlado ya que a los 5 minutos de añadir la disolución acuosa de amoníaco para iniciar la formación de las mismas se incorpora más $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, HCl y $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ para subsecuentemente formar las NPs de azul de Prusia (AP) de manera prácticamente simultánea. En estas condiciones se favorece que los cristales de AP crezcan a partir de iones de Fe^{2+} aún presentes en el medio de reacción, los cuales compiten para formar magnetita y podría favorecer un intercrecimiento de ambos tipos de cristales. Este intercrecimiento puede llevar a un control del tamaño de las NPs de magnetita, que se habrán comenzado a formar sobre la superficie de la sepiolita anclándose a los grupos silanoles de ésta (#3.2.2) y permitiendo llegar a la nanoarquitectura buscada.

En el diagrama de DRX (Fig. 3.31) de la nanoarquitectura Sep/NP-APse observa claramente la presencia de los picos de difracción más intensos de la

sepiolita, los de las NPs de magnetita y los del azul de Prusia, siendo evidente la presencia de las reflexiones (200), (220) y (420) del AP como única diferencia con el difractograma de la nanoarquitectura Sep/NPm-50%.

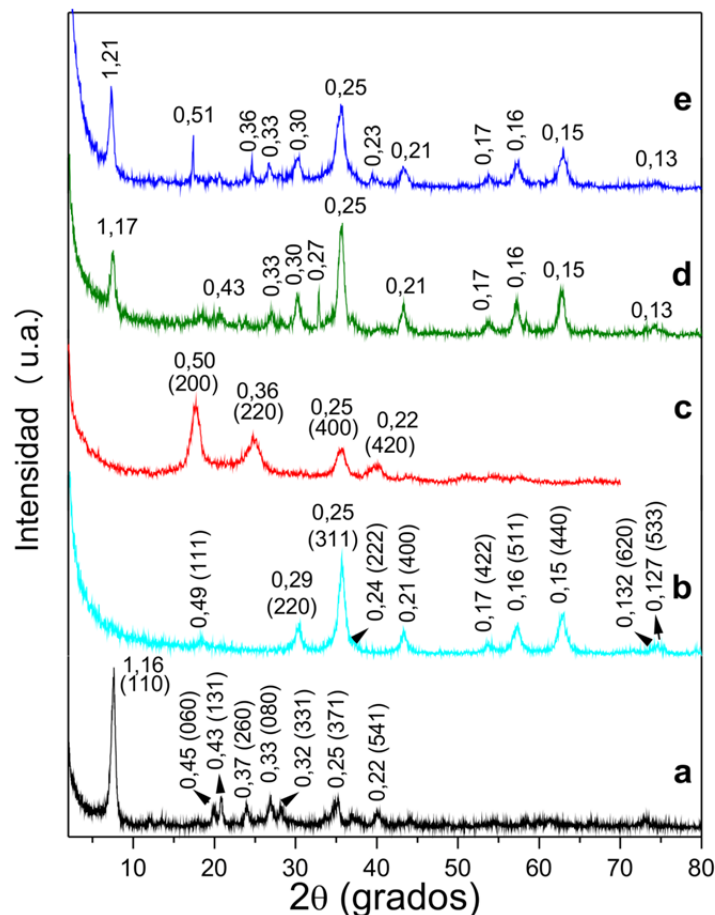


Figura 3.31. Diagramas de DRX de a) sepiolita, b) magnetita (NPm), c) azul de Prusia, y las nanoarquitecturas d) Sep/NPm-50% y e) Sep/NPm-AP.

Mediante espectroscopía FTIR (Fig. 3.32) se confirma la presencia de AP y magnetita en la nanoarquitectura Sep/NP-AP, cuyo espectro muestra grandes similitudes a la combinación de los del AP y Sep/NPm-50%. Así es claramente observable la banda a 2073 cm^{-1} que corresponde a las vibraciones $\nu_{\text{C}\equiv\text{N}}$ características de los ligandos CN^- que conforman las unidades hexaciano que en el AP puro aparecen a 2084 cm^{-1} . Además, aparecen dos bandas a 596 y 473 cm^{-1} que corresponden a los modos de vibración de deformación de los enlaces $\text{Fe-C}\equiv\text{N-Fe}$, que en el caso del compuesto AP aparecen a 602 cm^{-1} y como un doblete a 514 y 500 cm^{-1} , lo que sugiere la existencia de algún tipo de interacción en el azul de Prusia formado en la nanoarquitectura Sep/NP-AP.

En la región de $470\text{--}700\text{ cm}^{-1}$ de esta última son también visibles bandas características de vibraciones de tensión Fe-O correspondientes a la magnetita, que también aparecen en el espectro de la nanoarquitectura Sep/NPm-50%. Es de destacar la presencia de una banda relativamente intensa a 1401 cm^{-1} en las nanoarquitecturas Sep/NPm-50% y Sep/NP-AP que se asocia a vibraciones de deformación H-N-H de iones NH_4^+ que se pueden haber formado en el medio de reacción y que permanecen asociados a la sepiolita por la que tiene una elevada afinidad.

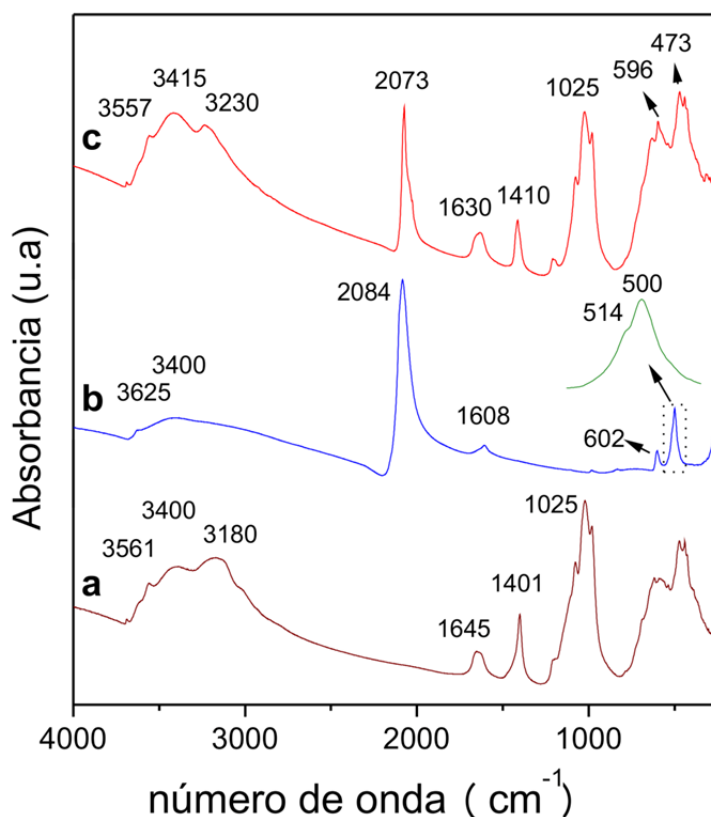


Figura 3.32. Espectros de FTIR de a) muestra Sep/NPm-50%, b) azul de Prusia y c) Sep/NP-AP.

La Figura 3.33 muestra imágenes de TEM de cristales de azul de Prusia crecidos en presencia de NPs de magnetita (NPm-AP) y de las nanoarquitecturas Sep/NPm-50%, y Sep/NPm-AP. En el caso de NPm-AP es claro que las diferentes nanopartículas aparecen agregadas presentando una distribución de tamaño muy variable, aunque todas en el rango del nm. Es importante tener en cuenta que esta inhomogeneidad y estado de agregación de las NPs de magnetita puede afectar a las propiedades superparamagnéticas

esperables en el material NPm-AP. En el caso de la nanoarquitectura Sep/NPm-50%, tal y como se comentó en #3.1.3.2, aparecen NPs de magnetita de tamaño promedio de unos 7,7 nm asociadas a las fibras de sepiolita aunque distribuidas de manera un tanto irregular y en ocasiones formando agregados.

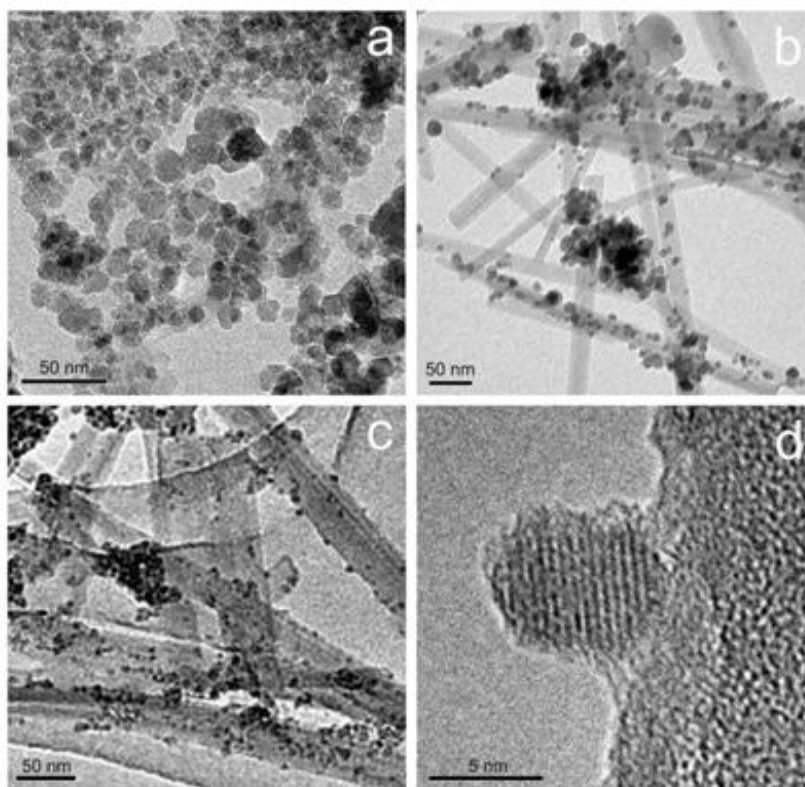


Figura 3.33. Imágenes de microscopía TEM de a) AP crecido en presencia de NPs de magnetita (NP-AP) y de las nanoarquitecturas b) Sep/NPm-50%, y c) y d) Sep/NP-AP

En el caso de la nanoarquitectura Sep/NP-AP se confirma la formación de NPs de magnetita de un tamaño promedio de unos 5,6 nm, menor que en el caso de las formadas en el caso de Sep/NPm-50% y distribuidas mucho más homogéneamente recubriendo las fibras de sepiolita. Además, aparecen asociadas a ellas otras nanopartículas que corresponden en este caso a pequeños cristales de azul de Prusia formados y enlazados recubriendo parcialmente las NPs de magnetita. Así, en la imagen de alta resolución mostrada en la Figura 3.33.d es posible distinguir una de las NPs de magnetita enlazada a la fibra de sepiolita sobre la que aparece un pequeño recubrimiento sobre ambas asociado a pequeños cristalitas de AP (Darder y col., 2014). Esta observación estaría de acuerdo con un mecanismo de formación de la

nanoarquitectura Sep/NP-AP (Fig. 3.34) en el que cuando comienza la formación de los cristales de azul de Prusia, la de las NPs de magnetita aún no se ha completado y que al formarse en ausencia de tensioactivo compitiendo por el Fe^{2+} del medio, ambas pueden intercrecer. Además, el nuevo medio de reacción es más ácido, lo que puede favorecer el crecimiento de AP sobre la superficie de la sepiolita al mismo tiempo que también puede dar lugar a una parcial disolución de las NPs de magnetita, que en este caso se forman en ausencia de un tensioactivo protector dando lugar a NPs de menor tamaño, en comparación con las que se crecen en la nanoarquitectura Sep/NPm-50%.

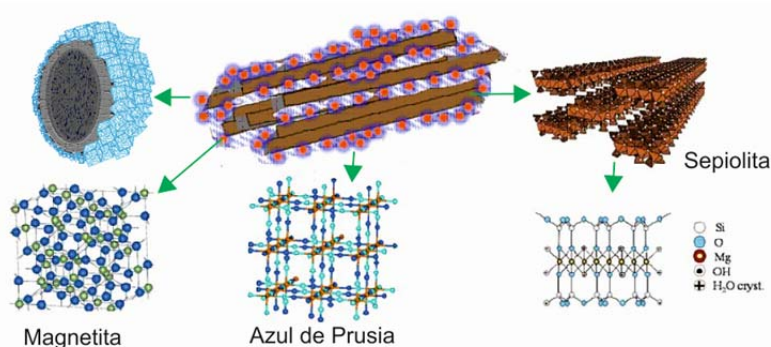


Figura 3.34. Esquema representativo de las características de la nanoarquitectura Sep/NP-AP formada por el crecimiento secuencial in situ de NPs de magnetita y AP en presencia de sepiolita

Finalmente debe destacarse que con la distribución de NPs obtenida es esperable que la nanoarquitectura pueda tener presentar un buen comportamiento superparamagnético, capaz de dar respuesta adecuada a un campo magnético externo, y que el azul de Prusia altamente distribuido en la superficie externa de la sepiolita (o de de las NPs de magnetita) actúe eficazmente en la interacción con iones Cs^+ , siendo posible así su empleo como absorbente de estos cationes en medios acuosos y que pueda ser fácilmente aplicable a la recuperación de los mismos.

3.4 Preparación de espumas superparamagnéticas basadas en bionanocomposites que incorporan la nanoarquitectura Sep/NPs-50% como nanocarga.

Se ha explorado también el empleo de nanoarquitecturas superparamagnéticas

para modificar y conferir dichas propiedades a otro tipo de sistemas. En concreto se han utilizado estos materiales como nanocargas en la preparación de bionanocomposites basados en la proteína zeína y conformados como espumas. El procedimiento de preparación y las características físico químicas más destacadas de los bionanocomposites ha sido previamente descrita por Ana C.S. Alcântara en su Tesis Doctoral (Alcântara, 2013). Aquí, se recogen brevemente algunos de los aspectos más destacados de los materiales desarrollados cuyas propiedades magnéticas y su aplicación en procesos de descontaminación medioambiental se recogen respectivamente en los Capítulos 4 y 5 del presente trabajo.

Se han utilizado tanto las nanopartículas AO-NPs como la nanoarquitectura Sep/NPs-50% para preparar varias espumas conteniendo dichas muestras como nanocargas, así como sepiolita no modificada, con un contenido de las mismas del 7% en peso incorporadas en zeína (Alcântara, 2013). El procedimiento implica un tratamiento en etanol y un proceso de liofilización hasta obtener materiales conformados como espumas que presenta un aspecto como el que se muestra en la Figura 3.34, en el que es posible apreciar la presencia de porosidad cuando se observan por microscopía FE-SEM o incluso a simple vista. Las espumas presentan porosidades en torno al 90% incluyendo macroporosidad multimodal en el caso de las espumas del bionanocomposite que incorpora AO-NPs con diámetros de poro hacia 100, 8,8 y 1,4 μm . Las espumas que incorporan la nanoarquitectura Sep/NPs-50% son mucho más homogéneas debido a una mejor compatibilidad de la nanocarga con el biopolímero y los macroporos se encuentran en el rango de 0,1 a 60 μm , con la mayoría de los poros centrados en torno a 9,0 y 2,5 μm . Las espumas también presentan mesoporosidad lo que puede resultar muy conveniente para su una elevada área superficial reactiva donde pueda facilitarse el contacto con el medio líquido que accede a los mesoporos fácilmente a través de los macroporos interconectados (Darder y col., 2011; Wicklein y col., 2013). La presencia de la nanoarquitectura como nanocarga tiene también un efecto significativo en el aumento de superficie específica BET de la espuma que pasa de 5,9 m^2/g en la preparada exclusivamente con zeína a valores de 10, 5,3 y 11 m^2/g para las espumas basadas en AO-NPs, sepiolita y la nanoarquitectura

Sep/NPs-50% al 7%, respectivamente (Alcántara, 2013). Estas características de las espumas junto con la presencia de propiedades magnéticas, tal y como se discute en el Capítulo 4, resultan especialmente interesante con vistas a su evaluación como adsorbente superparamagnético de contaminantes como se recoge en el Capítulo 5.

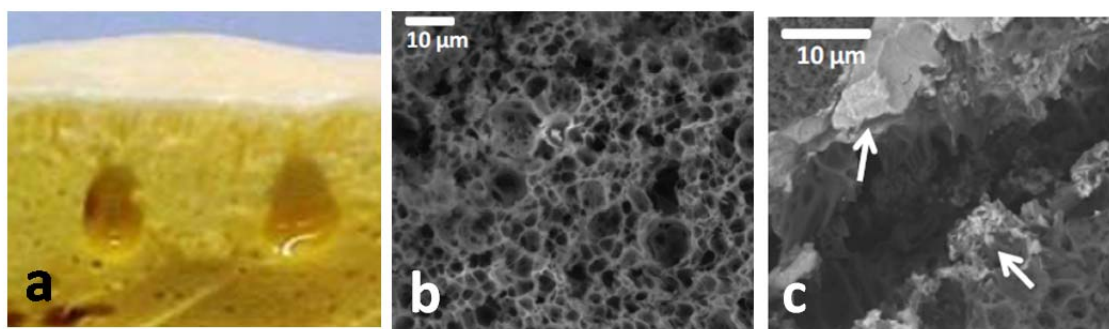


Figura 3.35. Imagen fotográfica de una espuma basada en zeína (a) e imágenes de FE-SEM de dos espumas basadas en bionanocomposites basados en zeína que incorporan como nanocargas la nanoarquitectura Sep/NPs-50% (b) o AO-NPs (c) al 7%.

Bibliografía

- Alcántara, A. C. (2013). "Biohybrid materials based on zein: synthetic approaches, characterization and exploration of properties", Tesis Doctoral, Universidad Autónoma de Madrid, Madrid.
- Brunauer, S., Deming, L. S., Deming, D. M., Teller, E. (1940). "On a theory of the van der Waals adsorption of gases". *J. Am. Chem. Soc.* **62**: 1723-1732.
- Cenens, J. y. S., R. A. (1988). "Visible Spectroscopy of Methylene Blue on Hectorite, Laponite B, and Barasym in Aqueous Suspension". *Clays and Clay Minerals* **36**: 214-224.
- Cornell, R. M., Schwertmann, U. (2003). *The Iron oxides*. W.-V. V. G. C. KGaA: 121.
- Darder, M., Aranda, P., Ferrer, M. L., Gutiérrez, M. C., del Monte, F., Ruiz-Hitzky, E. (2011). "Progress in bionanocomposites foams". *Adv. Mater.* **23**: 5262-5267.
- Darder, M., González-Alfaro, Y., Aranda, P., Ruiz-Hitzky, E. (2014). "Silicate-based multifunctional nanostructured materials with magnetite and Prussian blue: application to cesium uptake." *RSC Adv.* **4**: 35415-35421.
- Fernández, T. (1978). "Efecto de la deshidratación sobre las propiedades adsorbentes de la palygorskita y sepiolita. I. Adsorción de nitrógeno". *Clay Minerals* **13**: 325-335.
- Gómez, A. (2009). *Preparación de Nanopartículas Magnéticas uniformes y de alta cristalinidad*, Tesis Doctoral, Universidad Complutense de Madrid, Madrid.
- Guardia, P., Batlle-Brugal, B., Roca, A. G., Iglesias, O., Morales, M. P., Serna, C. J., Labarta, A., Batlle, X. (2007). "Surfactant effects in magnetite nanoparticles of controlled size". *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **316**(2): 756-759.
- Kittel, C. (2005). *Introduction to solid State Physics*. J. Stuart. United State of America: 703.
- Nagata, H., Shimoda, S., Sudo, T. (1974). "On dehydration of bound water of sepiolite". *Clays and Clay Minerals* **22**: 285-293.
- Olphen, H. (1977). *An Introduction to Clay Colloid Chemistry*. J. W. Sons. Nueva York
- Puig, J., Hoppe, C. E., Fasce, L. A., Pérez, C. J., Piñeiro-Redondo, Y., Bañobre-López, M., López-Quintela, M. A., Rivas, J., Williams, R. J. J. (2012). "Superparamagnetic Nanocomposites Based on the Dispersion of Oleic Acid-Stabilized Magnetite

- Nanoparticles in a Diglycidylether of Bisphenol A-Based Epoxy Matrix: Magnetic Hyperthermia and ShapeMemory". *J. Phys. Chem.* **116**: 13421–13428.
- Rouquerol, F., Rouquerol, J., Sing, K. (1999). *Adsorption by Powders and Porous Solids Principles, Methodology and Applications*. Academic Press, Londres.
- Ruiz-Hitzky, E. (2001). "Molecular access to intracrystalline tunnels of sepiolite". *J. Mater. Chem.* **11**: 86-91.
- Trujillo, W. V. (2013). "Preparación y caracterización de nanopartículas de magnetita funcionalizados con ácido láurico, oleico y etilendiamino tetraacético para aplicaciones biomédicas y remediación ambiental.". Tesis Doctoral, Universidad Nacional Mayor de San Marcos.
- Wicklein, B., Aranda, P., Ruiz-Hitzky, E., Darder, M. (2013). "Hierarchically structured bioactive foams based on polyvinyl alcohol–sepiolite nanocomposites". *J. Mater. Chem. B* **1**: 2911-2920.
- Zhang, L., He, R., Gu, H. C. (2006). "Oleic acid coating on the monodisperse magnetite nanoparticles". *Applied Surface Science* **253**: 2611–2617.
- Zheng, W., Gao, F., Gu, H., (2005). "Magnetic polymer nanospheres with high and uniform magnetite content". *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **288**: 403–410.

Capítulo 4

Caracterización magnética de los nanomateriales

- 4.1. Comportamiento magnético de las NPs basadas en magnetita obtenidas con diferentes tensioactivos.
 - 4.1.1. Cálculo del tamaño de partícula de magnetita modificada con ácido oleico (AO-NPs) partir de medidas magnéticas.
- 4.2. Comportamiento magnético de los materiales nanoestructurados resultantes del anclaje de NPs basadas en magnetita en sólidos porosos.
 - 4.2.1. Caracterización magnética de ferrofluidos secos obtenidos por infiltración de ferrofluidos en sólidos porosos.
 - 4.2.2. Caracterización magnética del material nanoestructurado obtenido mediante crecimiento de nanopartículas de magnetita (NPm) en presencia de sepiolita.
- 4.3. Caracterización magnética de los materiales nanoestructurados resultantes del tratamiento térmico de las muestras preparadas por infiltración de ferrofluidos.
- 4.4. Caracterización magnética del sistema nanoestructurado sepiolita-nanopartículas de magnetita-nanopartículas de azul de Prusia (Sep/NPmAP).

4.1. Comportamiento magnético de las NPs basadas en magnetita obtenidas con diferentes tensioactivos.

Con objeto de estudiar la posible similitud del comportamiento magnético entre las NPs basadas en magnetita obtenidas con diferentes tensioactivos, se ha realizado un estudio de su magnetización al ser sometidas a un campo magnético externo. La Figura 4.1 indica claramente que estas NPs presentan comportamientos magnéticos similares, con un valor de susceptibilidad inicial que se puede considerar la misma para todas las nanopartículas. El campo H_c para todas ellas es prácticamente cero, por lo que se corrobora que el tamaño de las nanopartículas está por debajo de D_2 . De las 6 muestras estudiadas se observa que el sistema obtenido con ácido oleico presenta un mayor valor de la magnetización de saturación (m_s) por lo que profundizaremos en el estudio de las nanopartículas correspondientes a dicho sistema (muestras AO-NPs).

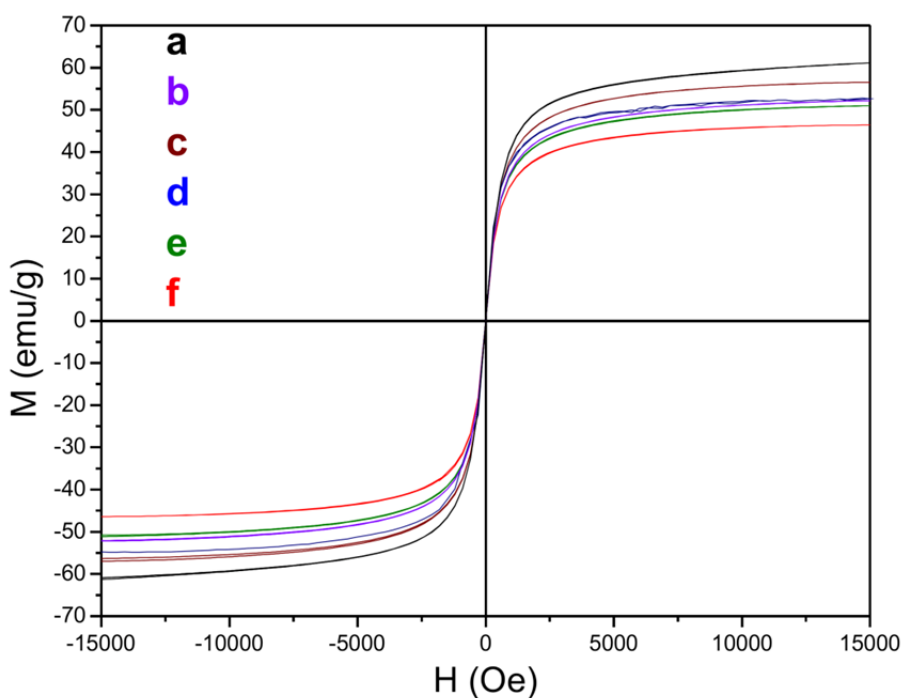


Figura 4.1 Valores de la magnetización en función del campo magnético aplicado a temperatura ambiente para NPs de magnetita obtenidas con diferentes tensioactivos a) NPs con ácido oleico (AO-NPs), b) NPs con TMAH, c) NPs con TPAH, d) NPs con BTMAH, e) NPs con TEAH, f) NPs con TBAH.

Para profundizar en el estudio del comportamiento magnético de las NPs frente a un campo externo, se ha estudiado la respuesta de las AO-NPs cuando son sometidas a un campo magnético externo variable en función de la magnetización, variando la temperatura y aumentando la intensidad del campo externo. La Figura 4.2 muestra el comportamiento magnético de las AO-NPs cuando se le aplica un campo magnético externo que oscila entre 5 y -5 Tesla. El presente estudio se ha realizado a dos temperaturas: 5K y 298 K.

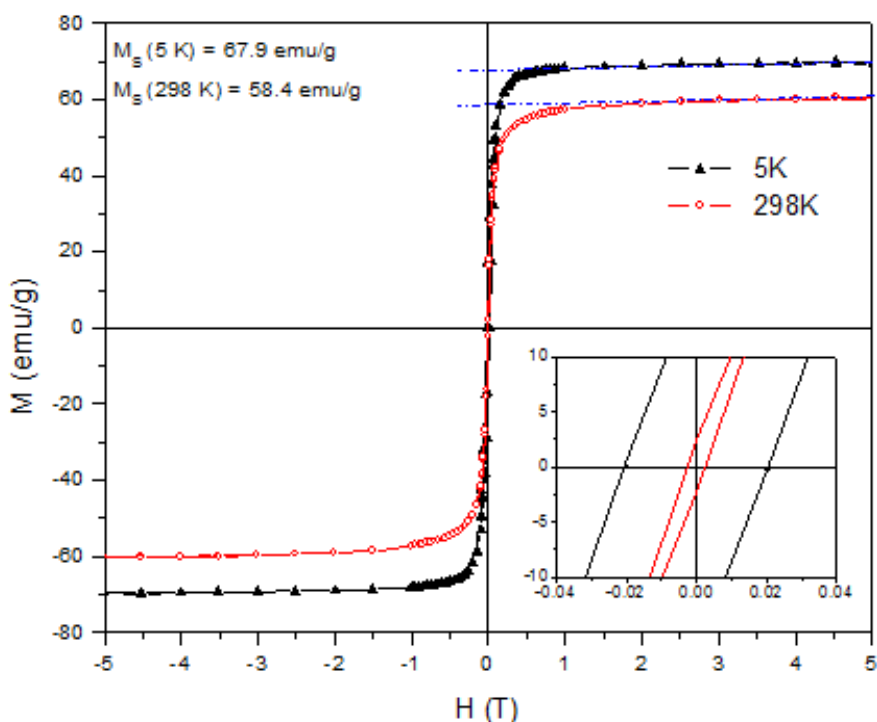


Figura 4.2 Respuestas magnéticas de las NPs de magnetita (AO-NPs) frente a un campo magnético externo aplicado en el rango de -5 y +5 Teslas, medidas a las temperaturas de 5 K y 298 K.

Los resultados obtenidos muestran que la respuesta magnética de las AQO-NPs, a temperatura ambiente, es característica de un sistema con comportamiento superparamagnético. A esta temperatura las NPs presentan una m_s equivalente a 58,4 emu/g con un valor de coercitividad casi cero ($H_c = 25\text{ Oe}$), lo que corrobora que, como era de esperar, la mayoría de las NPs obtenidas tienen comportamiento superparamagnético a temperatura ambiente. Como se observa en la Figura 4.2 el sistema satura rápidamente y presenta un alto valor de susceptibilidad. Considerando que para la curva obtenida a 298 K el valor de H_c es igual a cero y teniendo en cuenta la densidad de la

magnetita, se puede determinar que el valor de susceptibilidad es de 0,379 cgs. Este valor de susceptibilidad nos permite calcular el tamaño medio de las NPs que es de 9.8 nm, valor muy similar al de los obtenidos por aplicación de las técnicas TEM y DRX.

En el caso de la curva que se obtiene a 5 K se evidencia un valor de H_c más elevado, que el obtenido a 298 K, con un valor de 200 Oe. Este resultado confirma que a esta temperatura la energía térmica de la mayoría de las NPs es inferior a la energía magnética, por lo que puede afirmarse que la mayoría de las partículas ya no están en régimen superparamagnético.

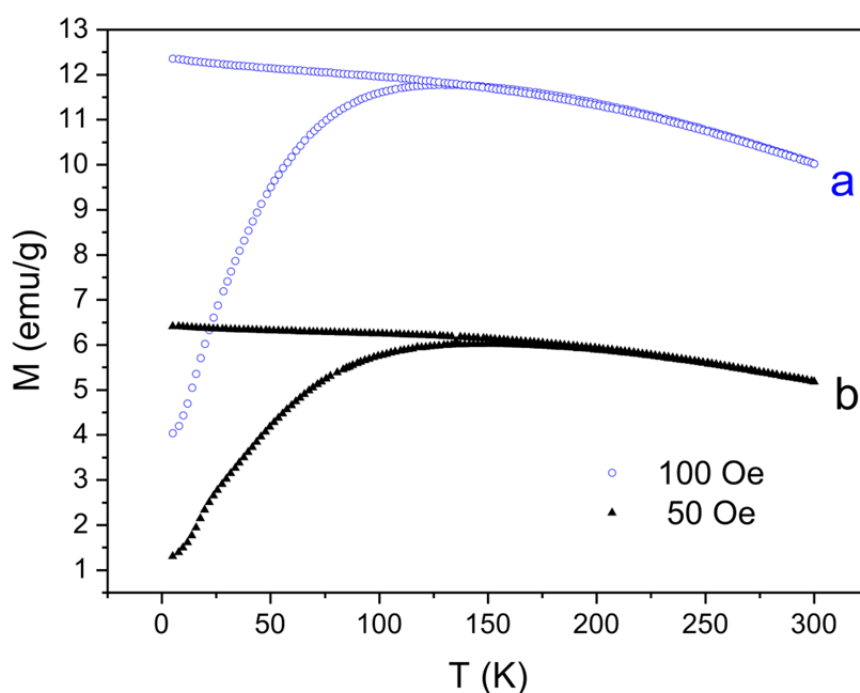


Figura 4.3 Curvas FC y ZFC obtenidas aplicando un campo magnético constante de 50 y 100 Oe y variando la temperatura entre 5 y 300 K. La muestra a) se obtiene para un campo de 100 Oe y tiene un valor de T_B de 132 K, mientras que la muestra AO-NPs b) se obtiene para un campo de 50 Oe y dando un valor de T_B de 151 K.

Las AO-NPs también se pueden caracterizar mediante los estudios en régimen de enfriamiento con campo aplicado (*field-cooled*, FC) y sin campo aplicado (*zero-field-cooled*, ZFC), para obtener información del comportamiento magnético del sistema cuando se le aplica un campo externo fijo y se varía la temperatura. El estudio mediante FC y ZFC se ha realizado aquí aplicando un campo constante de 50 y 100 Oe. Para ZFC, se procedió enfriando la muestra para $H=0$, adquiriendo los datos al aplicar campos de 50 y 100 Oe de acuerdo

al caso. En el estudio de FC se varía la temperatura entre 5 y 300 K. En la Figura 4.3 se representan las curvas de FC y ZFC que muestran una forma típica de partículas superparamagnéticas, con una distribución amplia de tamaños magnéticos. De estas curvas se puede determinar que la T_B de las NPs es de 151K cuando el campo aplicado es de 50 Oe y de 132K cuando el campo aplicado es de 100 Oe. Obsérvese que T_B disminuye cuando aumenta el campo externo aplicado.

4.1.1. Cálculo del tamaño de partícula de magnetita modificada con ácido oleico (AO-NPs) a partir de medidas magnéticas.

Como se observa para los distintos sistemas estudiados, se ha enfatizado en el hecho de que la respuesta magnética presenta una dependencia con el tamaño de las partículas. En realidad, la componente magnética de cada material obtenido presenta unas dimensiones en las cuales los efectos de tamaño son un factor predominante para poder describir su comportamiento magnético (Cullity y Graham, 2009).

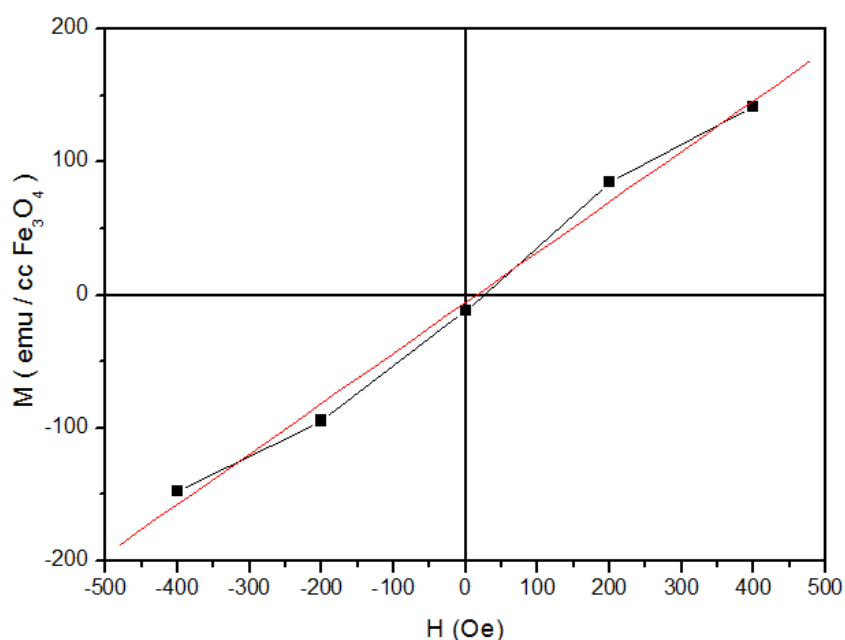


Figura 4.4 Ajuste lineal de la variación de la magnetización M en función del campo H para determinar la susceptibilidad magnética por unidad de volumen.

Para poder definir la relación existente entre el tamaño de las partículas magnéticas y el comportamiento de las mismas es necesario plantear la

hipótesis de que las partículas son esféricas, lo cual es una buena aproximación a la vista de las imágenes de microscopía electrónica TEM (Figura 3.3). Los cálculos se realizan considerando que se trata de partículas individuales que no interaccionan con otras partículas, ni con el medio que las rodea. Basándonos en estas condiciones iniciales podemos plantear que existe una dependencia entre el tamaño de partícula y el valor de susceptibilidad dado por la ecuación 4.1 (Cullity y Graham, 2009):

$$\chi = \frac{\mu_0 \cdot m_s^2}{3k_B T} \cdot V \quad (\text{ec. 4.1})$$

donde m_s es magnetización de saturación, χ es la susceptibilidad magnética, μ_0 es la permitividad magnética en el vacío, k_B es la constante de Boltzman, T la temperatura absoluta y V el volumen de la nanopartícula. Pero también es sabido que la susceptibilidad magnética por unidad de volumen se puede determinar a partir de la relación que existe entre el campo aplicado y la magnetización del material, ecuación 4.2 (Cullity y Graham, 2009):

$$\vec{M} = \chi \vec{H} \quad (\text{ec. 4.2})$$

donde M es la magnetización del material (la intensidad del momento magnético por unidad de volumen) y H es la intensidad del campo magnético externo aplicado.

De los datos incluidos en la Figura 4.4 se puede determinar el valor de la susceptibilidad magnética inicial efectuando un ajuste lineal, para la gráfica representada a temperatura ambiente, entre -500 y 500 Oe donde se multiplica el valor de M por la densidad de la magnetita que es de 5,17 g/cm³. También se sabe que el volumen de la partícula está relacionado con la T_B mediante la ecuación 4.3:

$$K \cdot V = 25 \cdot K_B \cdot T_B \quad (\text{ec. 4.3})$$

El valor de T_B se puede determinar a partir del máximo de la curva de las medidas ZFC (Fig. 4.3). Los resultados obtenidos mediante estos cálculos se muestran en la Tabla 4.1 con distintos contenidos en NPs soportadas sobre sepiolita. Los valores teóricos de m_s se han calculado para partículas con este

tamaño (Krupička y Novak, 1982; Gubin, 2009) y se han incluido los resultados experimentales de m_s en dicha Tabla 4.1.

De los resultados obtenidos se observa claramente que los valores de tamaño de partícula, atribuidos exclusivamente a la componente magnética de las NPs, están en el mismo rango, corroborando que todas las muestras consideradas contienen NPs de aproximadamente 10 nm de diámetro. Estos resultados confirman que en el proceso de formación del material nanoestructurado resultante de la infiltración con un ferrofluido de un sólido poroso como por ejemplo las arcillas sepiolita y cloisita, no se producen variaciones en el tamaño de las NPs magnéticas.

Tabla 4.1: Tamaños de partícula obtenidos a partir de los valores de T_B y χ .

Muestra	H_c 5K (Oe)	H_c 298 K (Oe)	T_B 100 Oe (K)	χ a 298K (cgs) (calculada)	Tamaño de partícula (nm) (calculado a partir de χ)	Tamaño de partícula (nm) (calculado a partir de T_B)
AO-NPs	200	25	151	0.379	9.8	10
Sep/NPs-80%	194	5	145	0.347	9.6	9.8
Sep/NPs-50%	211	0.7	160	0.357	9.6	10.2
CloNa/NPs-50%	213	19	151	0,36	9,6	10,0
Clo30B/NPs-50%	218	18	147	0,36	9,7	9,9

El tamaño de partículas representado en la Tabla 4.1 se refiere a la parte de las AO-NPs que interacciona con el campo magnético externo produciendo los distintos parámetros de magnetización que se recogen en dicha tabla.

Debe tenerse en cuenta que las partículas obtenidas no están necesariamente constituidas por magnetita de manera exclusiva. Es posible que existan además defectos superficiales que influyan directamente en la magnetización del sistema. Estos cambios en la magnetización de las AO-NPs, que están relacionados con las variaciones de la naturaleza de su superficie, se pueden cuantificar conociendo el espesor de la capa superficial en donde los espines no se comportan de la misma manera que en el resto de la nanopartícula. Este

espesor se puede determinar a partir de la relación que existe entre la magnetización de saturación del material masivo y la magnetización de saturación de las NPs para un valor de tamaño de partícula determinado (Krupička y Novak, 1982; Gubin, 2009; Cullity y Graham, 2009). La relación existente entre M_s (magnetización del material masivo) y m_s , viene dada por la ecuación 4.4:

$$m_s = M_s \left(\frac{D-r}{D} \right)^3 \quad (\text{ec. 4.4})$$

donde D representa el valor del tamaño de partícula. Si se despeja r , que es el espesor de la capa superficial de átomos desordenada, se obtiene la ecuación 4.5:

$$r = D \left(1 - \sqrt[3]{\frac{m_s}{M_s}} \right) \quad (\text{ec. 4.5})$$

Para este cálculo tomamos 10 nm como valor de tamaño de partícula (D) y los valores de m_s (58,4 emu/g) y M_s (92 emu/g). Teniendo en cuenta estos datos se puede determinar cuál es el valor de la capa superficial de átomos desordenada, para las AO-NPs obtenidas es $r = 1,41$ nm.

4.2 Comportamiento magnético de los materiales nanoestructurados resultantes del anclaje de NPs basadas en magnetita en sólidos porosos.

Cuando se hace interaccionar un determinado sólido poroso nano- o micro-particulado, de base silícica como por ejemplo la sepiolita u otra arcilla, con un ferrofluido formado por la dispersión en un disolvente no acuoso de las NPs de magnetita, por ejemplo modificadas con ácido oleico, se crea un material en el que se transfieren al sólido poroso las propiedades de las partículas que forman el ferrofluido. Debido a este comportamiento se obtiene una dispersión homogénea de las nanopartículas en la superficie del sólido poroso (por ejemplo sepiolita). Los parámetros relevantes en esta dispersión están dados por las características superficiales de dicho sólido poroso, que depende de la naturaleza y localización de sus posibles sitios de anclaje, así como de las distancias entre nanopartículas que está determinada por la interacción diamagnética. De esta manera se logra un cambio en las condiciones de frontera de las NPs y se disminuye la movilidad de las mismas al quedar fijadas en centros específicos, por ejemplo a través de silanoles presentes en sólidos

de base silícica. Además una parte de las NPs interaccionan directamente con dichos centros de anclaje por lo que podrían modificar su comportamiento magnético en esta situación de inmovilización. Esto daría como resultado un sistema con NPs ancladas a sitios bien definidos en los mencionados sólidos confiriéndole propiedades del ferrofluido al sistema resultante convirtiéndolo en lo que denominamos *ferrofluido seco*, aludiendo a los “líquidos secos” (en inglés *dry liquids*) correspondientes a materiales resultantes de la inmovilización de compuestos líquidos (<http://www.boud.com/products/dry-liquids>, 18/12/2015).

4.2.1 Caracterización magnética de ferrofluidos secos obtenidos por infiltración de ferrofluidos en sólidos porosos.

En este tipo de sistemas se prepararon a partir de diversos sólidos porosos si bien en esta parte del trabajo describiremos solamente los materiales derivados de silicatos naturales pertenecientes tanto a arcillas laminares como fibrosas, por su aplicabilidad a distintos procesos como se trata en el Capítulo 5. Se efectuó un estudio que ha tenido en cuenta materiales porosos que actúan como soporte de NPs de magnetita en diversas relaciones ponderales, con énfasis en aquellos en que se ha empleado sepiolita con concentraciones entre un 10 y un 100 % en dichas NPs (muestras Sep/NPs). La Figura 4.5 muestra las curvas de magnetización con respecto al campo magnético aplicado para las diversas muestras Sep/NPs. Los resultados obtenidos corroboran que la forma de las curvas es característica de un sistema con comportamiento superparamagnético y que los valores de magnetización de saturación de las NPs (m_s) determinados por VSM son linealmente proporcionales a la concentración de NPs presentes en el material resultante como se describe en la Figura 4.6. De estos resultados se puede deducir que basados en los datos de VSM las NPs no sufren cambios sustantivos desde el punto de vista de su comportamiento magnético debido a la formación del material nanoestructurado por inmovilización de las partículas del ferrofluido.

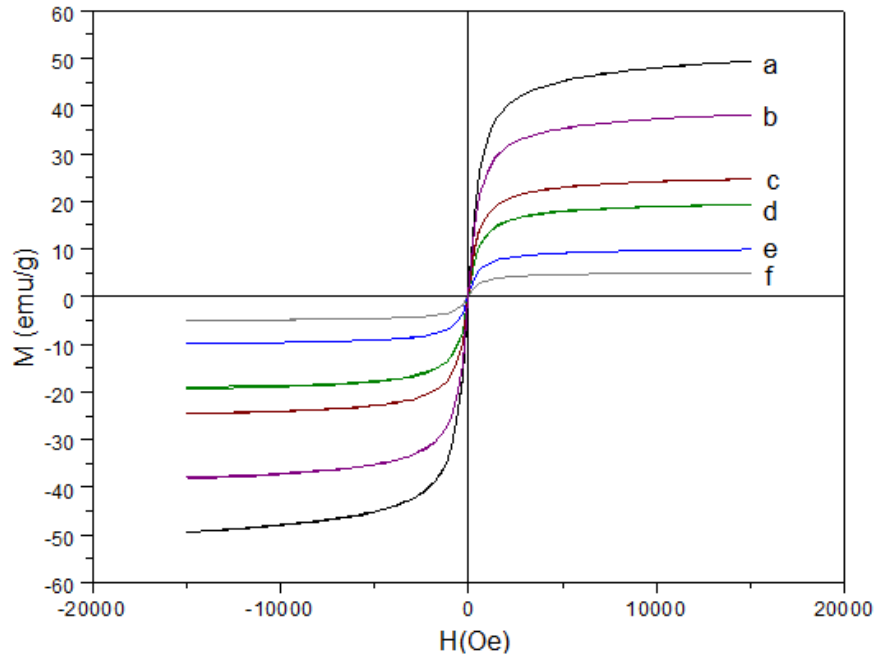


Figura 4.5 Curvas de magnetización M en función del campo aplicado a 298 K del material Sep /NPs con diferentes contenidos en AO-NPs (relaciones en peso de AO-NPs con respecto a la sepiolita) a) AO-NPs 100%, b) Sep/NPs 80%, C) Sep/NPs 50%, d) Sep/NPs 35%, e) Sep/NPs 20%, f) Sep/NPs 10%.

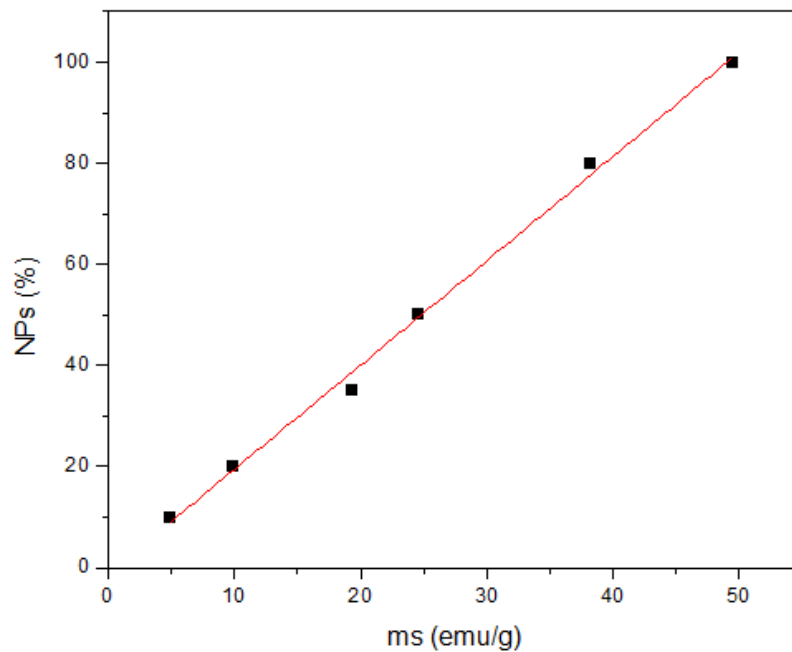


Figura 4.6 Variación entre los valores de magnetización de saturación (m_s), de las muestras consideradas en la Figura 4.4., con el contenido de AO-NPs en las muestras de sepiolita infiltrada con los correspondientes ferrofluidos

El proceso empleado con sepiolita ha sido aplicado a otros sólidos porosos como son las arcillas de tipo laminar (esmeclitas), anteriormente descritas, o sea cloisita sódica (CloNa), así como esta arcilla intercambiada con tensioactivos catiónicos (muestra Clo30B) (véase capítulo 2), estudiándose los correspondientes comportamientos magnéticos de los materiales resultantes. En la Figura 4.7 se muestra la respuesta magnética de los materiales nanoestructurados resultantes de la infiltración del ferrofluido anteriormente descrito (NPs de magnetita tratada con ácido oleico: AO-NPs) con un contenido en peso del 50% en NPs. Los resultados obtenidos corroboran que los materiales resultantes siguen presentando un comportamiento superparamagnético similar al de las NPs de magnetita de partida, manteniendo a temperatura ambiente la forma de la curva característica de las NPs de magnetita con un valor de H_c casi nulo. Además los valores de m_s vienen determinados por el contenido porcentual de magnetita presente en la muestra.

De la Figura 4.7 se puede afirmar que la mayoría de las NPs siguen presentando un comportamiento superparamagnético con un diámetro inferior al tamaño crítico. Aunque este resultado corrobora que las NPs no han sufrido modificaciones en su respuesta magnética no se puede descartar que el anclaje de dichas NPs a la matriz haya provocado modificaciones en dichas propiedades. Para elucidar esta posibilidad se ha caracterizado el sistema mediante medidas FC y ZFC (Fig. 4.8). Los resultados confirman que las NPs mantienen un comportamiento similar tras su inmovilización por el sólido (arcilla) con un valor aproximado de T_B de 150K, muy similar al de las NPs del ferrofluido (AO-NPs) sin soportar.

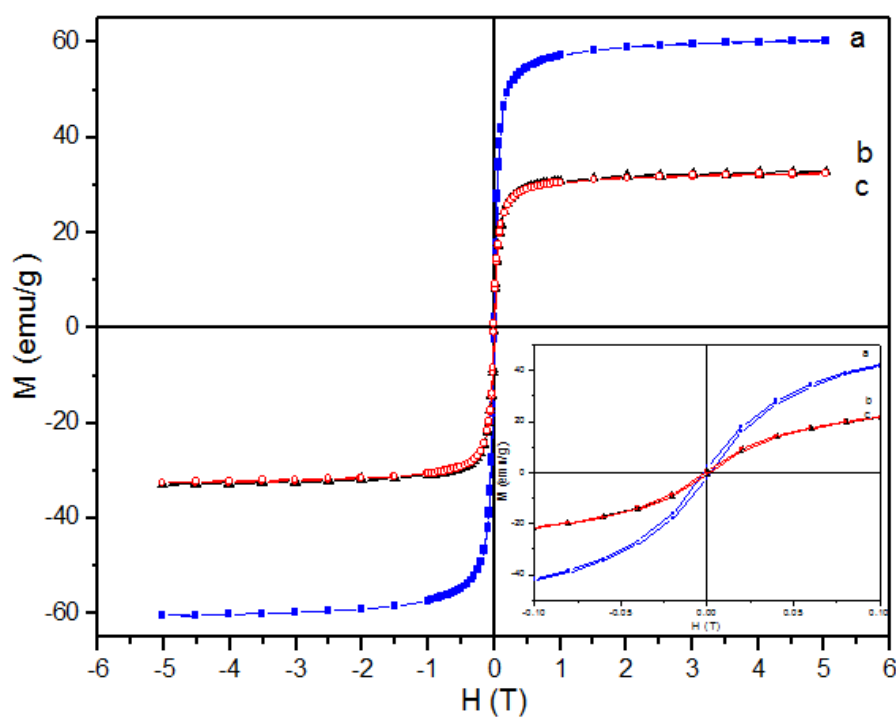


Figura 4.7 Curvas de magnetización (M) a 298 K en función del campo aplicado a las muestras a) AO-NPs, b) CloNa/NPs-50%, C) Clo30B/NPs-50%

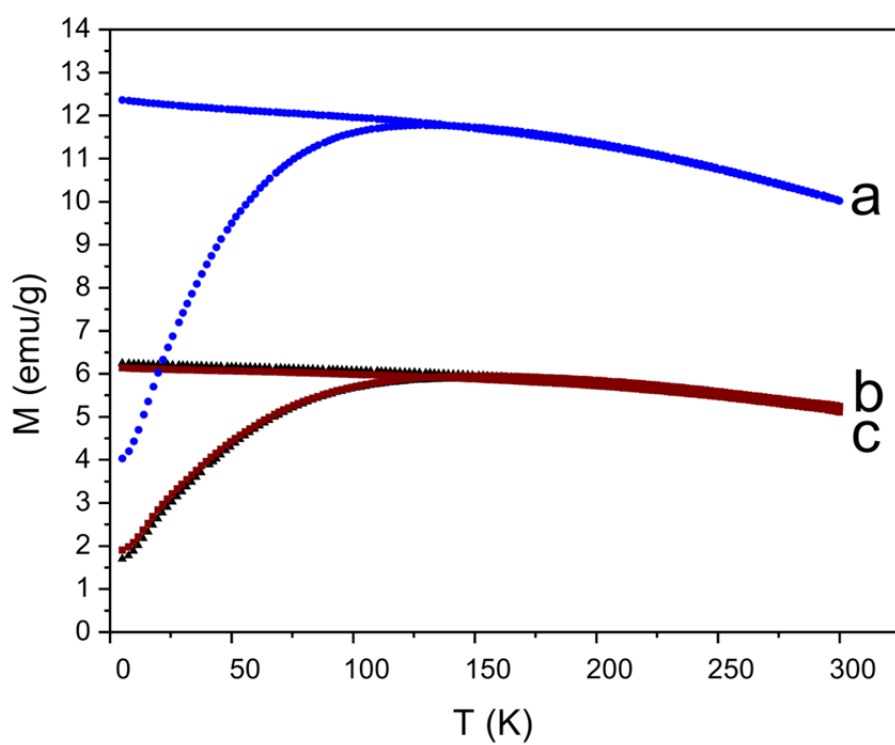


Figura 4.8 Curvas FC y ZFC obtenidas por aplicación de un campo magnético externo de 100 Oe a las muestras: a) AO-NPs, b) CloNa/NPs-50%, C) Clo30B/NPs-50%.

4.2.2. Caracterización magnética del material nanoestructurado obtenido mediante crecimiento de nanopartículas de magnetita (NPm) en presencia de sepiolita

Cuando la síntesis de NPs magnéticas basadas en magnetita no modificada en este caso por tensioactivos (aquí llamadas “NPm”) se realiza en presencia de un sólido poroso con el objetivo de lograr la inmovilización en su superficie, el crecimiento y distribución de dichas NPs dependerá de la presencia de sitios de anclaje capaces de funcionar como centros de nucleación. La reacción de síntesis es espontánea y exotérmica por lo que en un corto período de tiempo se consumen los reactivos finalizando el crecimiento de las NPm. El hecho de que puedan permanecer ancladas a sitios bien definidos del sólido soporte, como son por ejemplo los grupos hidroxilos (silanoles en el caso de la sepiolita y de otros sustratos silícicos), no se producen agregados de NPs permitiendo que el sistema resultante presente un comportamiento magnético equivalente a la suma de la respuesta magnética de cada NPm.

La Figura 4.8 muestra el comportamiento magnético comparativo con las curvas de los materiales formados mediante ensamblado de NPs de magnetita a sepiolita empleando diferente metodología: la muestra a) se obtuvo mediante el crecimiento *in situ* de NPm en presencia de sepiolita (Sep/NPm), mientras que la muestra b) se obtuvo por funcionalización de sepiolita con AO-NPs mediante infiltración de un ferrofluido (Sep/NPs). Se confirma que en los dos casos la respuesta magnética, con valores de H_c prácticamente nulos, mantiene un comportamiento superparamagnético.

Las curvas “a” y “b” de la Figura 4.9 corresponden a dos sistemas que contienen aproximadamente la misma cantidad de nanopartículas de magnetita con respecto al sólido soporte (sepiolita). La pequeña diferencia entre los valores de m_s para cada una de las muestras se puede atribuir al contenido exacto en NPs de magnetita en cada una de ellas, teniendo en cuenta que en el caso de la muestra “b” la presencia de ácido oléico condiciona la cantidad real de NPs ancladas a la superficie de la sepiolita. En la muestra “a” la cantidad de NPm calculadas directamente a partir de la cantidad de los reactivos empleados en la síntesis debe tener una relación NPm/sepiolita más cercana a la relación 1/1. En cualquier caso, como se observa en la Figura 4.9

la forma de la curva, es coincidente para las dos muestras “a” y “b”, lo que corrobora que las características de las nanopartículas en ambos casos es prácticamente la misma en los dos sistemas. En el caso de la muestra “c” (sepiolita de partida no tratada) se observa que como era de esperar la magnetización con respecto a un campo externo es prácticamente nula y por tanto este sólido soporte no ejerce ningún efecto sobre el comportamiento magnético determinado en las muestras que contienen NPs de magnetita.

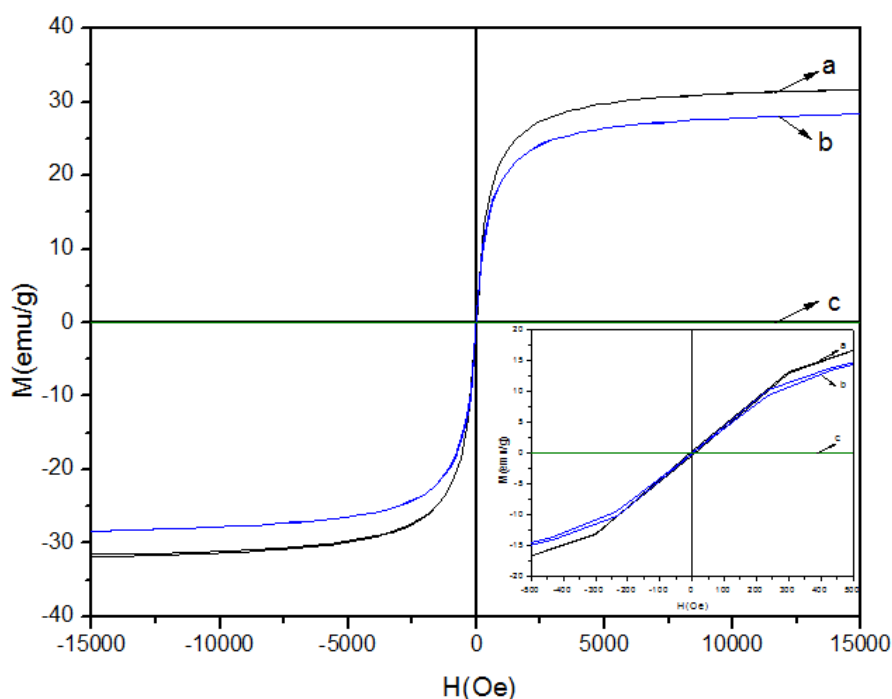


Figura 4.9 Magnetización (M) en función del campo magnético aplicado en muestras obtenidas por métodos de: a) crecimiento *in situ* de NPM (muestra Sep/NPM-50%) y b) infiltración en sepiolita de las nanopartículas AO-NPs del ferrofluido (Sep/NPs-50%). Los valores de M para sepiolita no tratada (c) son prácticamente nulos.

4.3 Caracterización magnética de los materiales nanoestructurados resultantes del tratamiento térmico de las muestras preparadas por infiltración de ferrofluidos.

En los materiales descritos anteriormente preparados por infiltración de un ferrofluido formado por NPs de magnetita modificadas con agentes tensioactivos (por ejemplo AO-NPs), éstos permanecen igualmente fijados a la superficie del sólido por lo que podrían influir en la respuesta magnética del material. Por esta razón se ha efectuado un estudio comparativo de la respuesta magnética entre los materiales resultantes y los sometidos a

tratamientos térmicos con objeto de eliminar las moléculas de tensioactivo unidas a la magnetita.

En el caso de las NPs correspondientes a las muestras de magnetita modificada con ácido oleico (AO-NPs) se ha estudiado el efecto del tratamiento térmico en distintas condiciones experimentales, o sea pirólisis y calcinación. Debe tenerse presente la capacidad de reducción del estado de oxidación del hierro en las muestras por efecto del entorno químico en que se encuentran las NPs por la pirólisis del ácido oleico que produce carbono y diversos gases que pueden tener actividad reductora. De hecho, como se menciona en el Capítulo 3 se alcanza una reducción hasta hierro metálico de acuerdo con los datos de DRX. Puede suponerse que la pirólisis de las NPs de magnetita podría generar en estas condiciones una capa superficial de la nanopartícula formada por maghemita, que al reducirse formaría hierro metálico que permanecería recubierto por óxido de hierro dada la elevada reactividad del hierro metálico. También el núcleo de magnetita podría reducirse al menos parcialmente, como se discute en el Capítulo 3.

En cuanto a las nanopartículas AO-NPs sometidas a calcinación pierden la capa de ácido oleico que pasa a CO_2 y es arrastrada en el flujo de aire, mientras que la magnetita se oxida a hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), comprobándose por DRX la coexistencia de las dos fases que posiblemente formen NPs de tipo *core-shell*. Las Figuras 4.10 y 4.11 muestran las curvas de magnetización de los tres sistemas considerados: AO-NPs, NPs-P₈₀₀ (pirolizada a 800°C), NPs-C₈₀₀ (calcinada a 800°C). Se observa un mayor valor de magnetización de saturación de las nanopartículas AO-NPs pirolizadas que las mismas calcinadas o sin tratamiento térmico. Este hecho se interpreta atribuyendo a la presencia de la capa de óxido de hierro y hierro metálico formada en estas condiciones de pirólisis que aumenta la respuesta magnética del sistema frente a un campo externo aplicado.

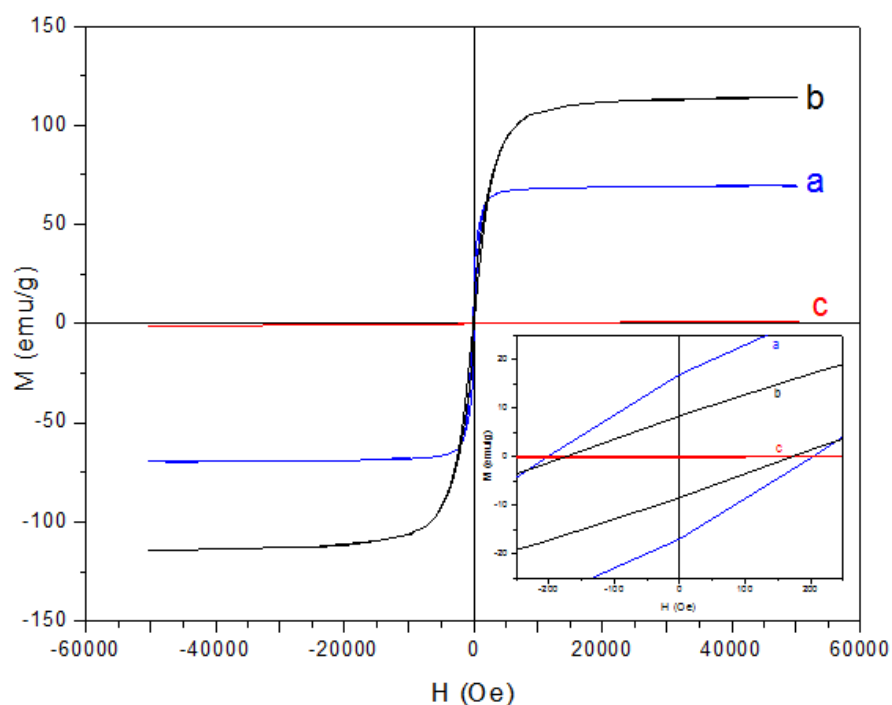


Figura 4.10 Curvas de magnetización con respecto al campo magnético aplicado (medida a 5 K) de NPs de magnetita con y sin tratamiento térmico: a) AO-NPs, b) NPs-P₈₀₀ (pirolizada a 800°C), c) NPs-C₈₀₀ (calcinada a 800°C)

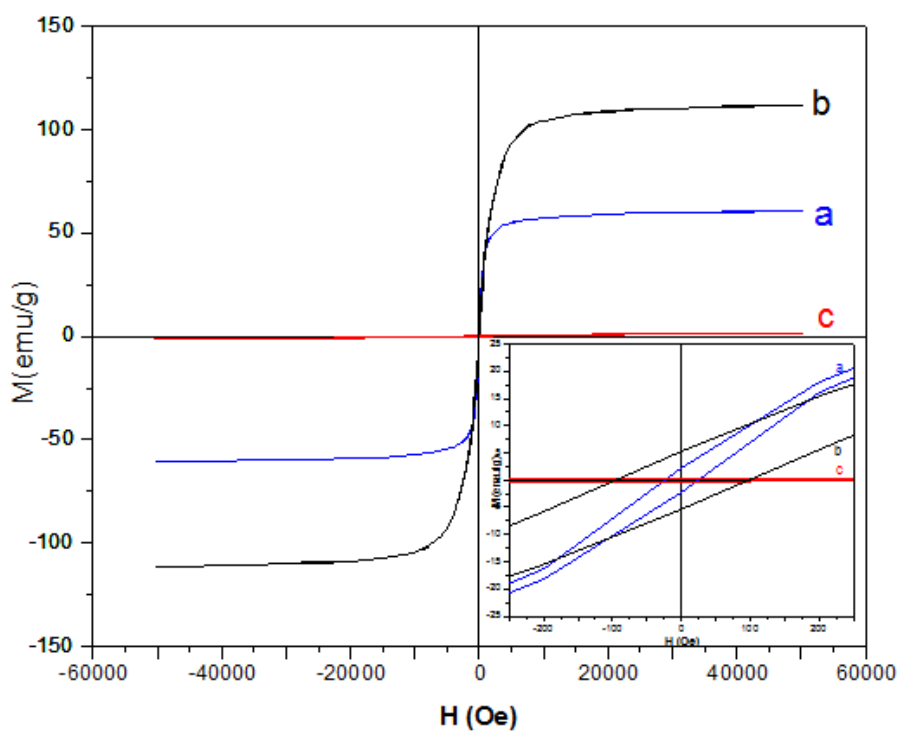


Figura 4.11 Curvas de magnetización con respecto al campo magnético aplicado (medida a 298 K) de NPs de magnetita con y sin tratamiento térmico: a) AO-NPs, b) NPs-P₈₀₀ (pirolizada a 800°C), c) NPs-C₈₀₀ (calcinada a 800°C)

En el caso de las muestras AO-NPs calcinadas, como ya se ha indicado, se supone que se produce una oxidación prácticamente total donde la magnetita se transforma en hematita. Además, el compuesto tensioactivo (ácido oleico) teóricamente se transforma en CO_2 y H_2O que se elimina con el flujo de aire, permitiendo que las NPs interaccionen entre sí induciendo su aglomeración. Estos dos fenómenos afectan directamente a la respuesta magnética de las NPs frente a un campo magnético externo, por lo que los valores de m_s de las NPs calcinadas son prácticamente cero.

En las mencionadas figuras (Fig. 4.10 y Fig. 4.11) se observa que las muestras AO-NPs pirolizadas, mantienen su comportamiento superparamagnético lo cual se podría explicar suponiendo que el carbono formado (detectado y determinado por análisis elemental) forma una capa entre las NPs evitando procesos de aglomeración ejerciendo un papel similar al del tensioactivo.

En cuanto a las muestras del sistema Sep/NPs-50% tratadas térmicamente se observa (Fig. 4.12) que el sistema Sep/NPs calcinado presenta un valor de m_s de 13,5 emu/g valor muy superior al obtenido en las nanopartículas AO-NPs calcinadas. En el caso del compuesto Sep/NPs pirolizado el valor de m_s es inferior al reportado para el sistema Sep/NPs sin tratamiento térmico.

Este comportamiento indica que la sepiolita protege a una parte de las NPs de procesos de oxidación y reducción, así como a los fenómenos de aglomeración posiblemente debido a su inclusión en microporos, de acuerdo con la disminución del volumen de microporos deducido de las isotemas de adsorción de nitrógeno. Admitiendo que las NPs permanecen ancladas en la superficie del sólido (Fig. 3.6), por ejemplo a través de los hidroxilos presentes en la superficie externa (grupos silanoles), podría igualmente explicarse la dificultad hacia las transformaciones estructurales observadas en las NPs no soportadas. Además, también se puede inferir que al estar las NPs ancladas al soporte se evita al menos parcialmente la interacción entre las mismas durante los procesos de pirólisis y de calcinación impidiéndose variaciones del tamaño de las NPs.

En el caso de las muestras Sep/NPs pirolizadas (Fig. 4.13) se observa un comportamiento a 5K con valores de H_c relativamente bajos y donde no se alcanza la magnetización de saturación en los límites del campo magnético

aplicado, sería atribuible a la disminución del tamaño de partícula de la magnetita (núcleo de la nanopartícula). Esto sería posible admitiendo la transformación, ya comentada anteriormente, de la parte externa de la nanopartícula formando NPs tipo core-shell, donde el núcleo es magnetita y está rodeado de una capa de hierro metálico y óxido de hierro (Cullity y Graham, 2009).

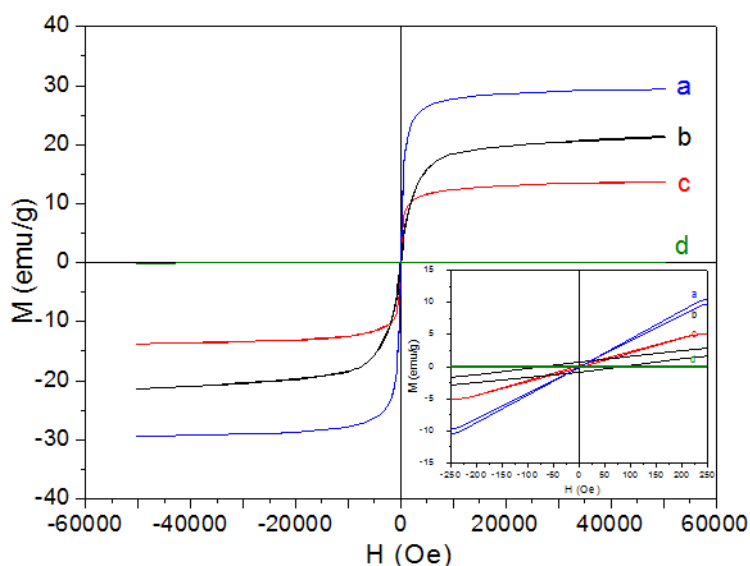


Figura 4.12 Curvas de magnetización con respecto al campo aplicado, medida a 298 K, de las muestras Sep/NPs con y sin tratamiento térmico, b) Sep/NPs-P₈₀₀ (pirolizada a 800°C), c) Sep/ NPs-C₈₀₀ (calcinada a 800°C), y d) sepiolita.

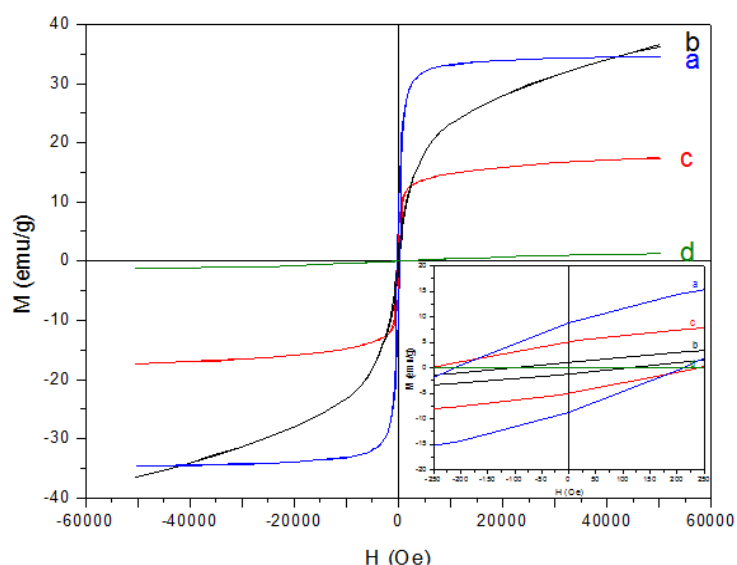


Fig. 4.13 Curvas de magnetización con respecto al campo aplicado, medida a 5K, de las muestras Sep/NPs con y sin tratamiento térmico, b) Sep/NPs-P₈₀₀ (pirolizada a 800°C), c) Sep/ NPs-C₈₀₀ (calcinada a 800°C), y d) sepiolita.

4.4 Caracterización magnética del sistema nanoestructurado sepiolita-nanopartículas de magnetita-nanopartículas de azul de Prusia (Sep/NPmAP).

Uno de los aspectos principales para el desarrollo de un material nanoestructurado basado en sólidos porosos que contenga nanopartículas de magnetita (NPm) es que presente un comportamiento superparamagnético con valores relevantes de magnetización de saturación. Este aspecto, junto con el carácter adsorbente del sólido soporte debe permitir extraer mediante aplicación de un campo magnético externo diversos compuestos presentes en un medio acuoso como se verá en el Capítulo 5. Se demuestra fácilmente que los materiales nanoestructurados obtenidos en este trabajo conservan estas dos características, siendo clave la caracterización del sistema mediante la técnica de magnetometría de muestra vibrante (VSM).

En la Figura 4.14 se puede observar que para las 4 muestras el valor H_c es prácticamente igual a cero de acuerdo con el comportamiento superparamagnético de dichas muestras. Esto es debido a que en el proceso de síntesis se obtuvieron nanopartículas de magnetita (NPm) con diámetros de alrededor de 10 nm en donde se refleja este comportamiento (González-Alfaro y col., 2011). La magnetización de saturación oscila entre 49.5 emu/g para las nanopartículas de magnetita pura (Fig. 4.14 a) hasta 27.3 emu/g para el sistema Sep/NPAP (Fig 4.14 c). El valor de m_s varía en los 4 sistemas debido a que en ellos la respuesta magnética viene dada por la presencia de las nanopartículas de magnetita, si bien los valores de M_s se expresan teniendo en cuenta el valor de la masa del material total y no de las nanopartículas de magnetitas presentes en él. Por esta causa el valor de m_s será menor cuanto menor sea el contenido real en NPm presentes en el material nanoestructurado.

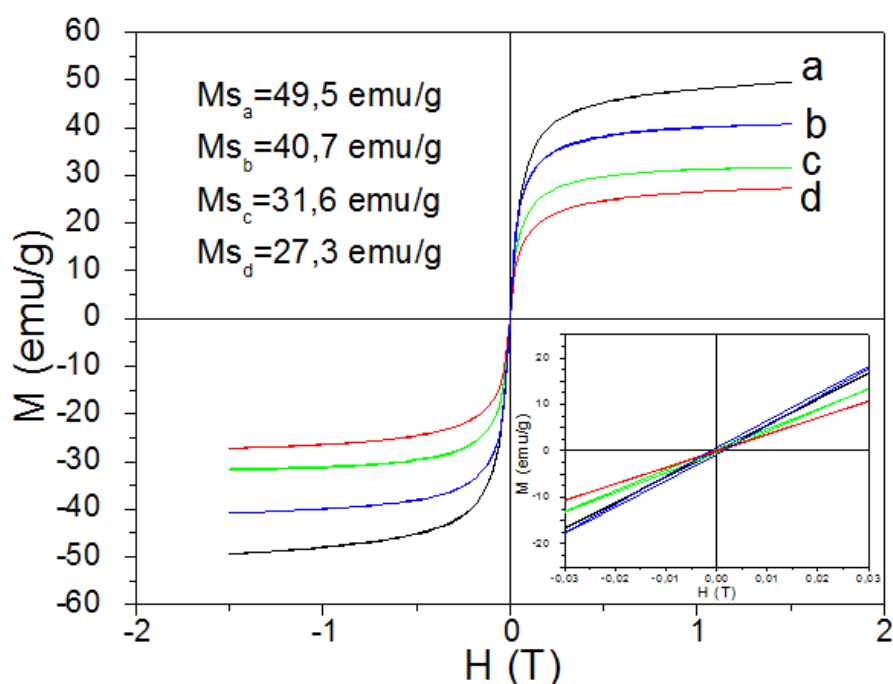


Figura 4.14 Caracterización mediante VSM de las muestras a) NPm, b) NPmPB, c) Sep/NPm y d) Sep/NPmAP.

Bibliografía

- Cornell, R.M., Schwertmann, U., (2003) "The iron oxides: Structure, properties, reactions, occurrence and uses". Pp. 659. In W. VCH, Ed, Weinheim, Germany.
- Cullity, D.B., Graham, C. D., (2009) "Introduction to magnetic materials". Pp. 550, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken., New Jersey.
- González-Alfaro, Y., Aranda, P., Fernandes, F.M., Wicklein, B., Darder, M., Ruiz-Hitzky, E., (2011) "Multifunctional porous materials through ferrofluids". Adv. Mater., 23, 5224–5228.
- Gubin, S. P., (2009) "Magnetic nanoparticles". Pp. 483. In S.P. Gubin, Ed. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim.
- Jiles, D., (1998) "Introduction to magnetism and magnetic materials". . Pp. 570, Chapman and Hall Publishers, London and New York.
- Krupička, S., Novak, P., (1982) "Handbook of ferromagnetic materials". Pp. Oxide spinels, 4.
- Leslie-Pelecky, D.L., Rieke, R. D., (1996) "Magnetic properties of nanostructured materials.". Chemistry of Materials, 8 (8), 1770-1783.

Capítulo 5

Aplicaciones medioambientales

- 5.1. Introducción
- 5.2. Adsorción del colorante azul de metileno por los materiales nanoestructurados adsorbentes y superparamagnéticos.
- 5.3. Adsorción-desorción del pesticida MCPA por espumas superparamagnéticas preparadas a partir de sepiolita, zeína y NPs de magnetita.
- 5.4. Absorción de iones Cs^+ en materiales nanoestructurados que incorporan magnetita y azul de Prusia en sepiolita.
- 5.5. Degradación catalítica de fenol (efecto Fenton) por los materiales nanoestructurados preparados a partir de sepiolita y NPs de magnetita.
- 5.6. Implicaciones de la metodología y de los materiales desarrollados en este trabajo en otros campos de aplicación

5.1. Introducción

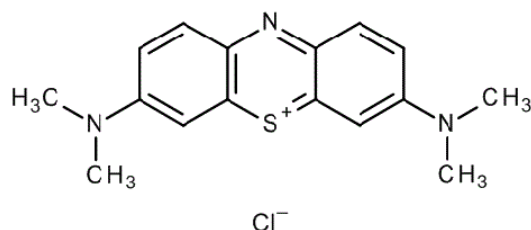
Los materiales adsorbentes ofrecen aplicaciones de gran interés en remediación ambiental en lo referente a la eliminación de contaminantes en aire, agua y suelos. Existe gran interés en utilizar materiales adsorbentes que puedan ser fácilmente retirados de los medios, especialmente cuando se buscan aplicaciones en medios abiertos, como por ejemplo ríos, lagos, balsas mineras o industriales, puertos... Entre otras aproximaciones se encuentra la incorporación de NPs magnéticas en dichos substratos adsorbentes. Así, por ejemplo, NPs de Fe_2O_3 han sido asociadas a materiales porosos del tipo de las arcillas y evaluados en procesos de adsorción de colorantes y otros contaminantes presentes en aguas (Oliveira y col., 2003; Chen y col., 2013). En otras ocasiones NPs óxidos de hierro, como p.ej., la magnetita han sido modificados introduciendo funciones para dotarlos de propiedades adsorbentes específicas (Li y col., 2011). Este tipo de aproximaciones ha sido por ejemplo aplicada para la modificación con adsorbentes altamente selectivos como es el caso de pequeños cristales de azul de Prusia que podrían ser así activos en la eliminación de Cs^+ radioactivo (Saaki y Tanaka, 2012; Thammawong y col., 2013).

Los materiales nanoestructurados preparados en este trabajo por ensamblado de NPs de magnetita a sólidos porosos adsorbentes pueden actuar realmente como una nanoplataforma multifuncional ya que poseen capacidad de adsorción junto a un comportamiento superparamagnético en presencia de campos magnéticos externos. Por tanto, dichos materiales son *a priori* susceptibles de ser empleados en la captación de contaminantes y en su transporte o retirada en fase adsorbida mediante el uso de campos magnéticos, lo que es de especial utilidad para procesos de descontaminación en medios acuosos. La ventaja sobre otras propuestas reportadas en la bibliografía se encuentra en el hecho de que el proceso de preparación aquí desarrollado es sencillo y fácilmente escalable lo que puede ser especialmente interesante desde un punto de vista de utilidad práctica y comercial. De hecho, nuestro procedimiento ha sido patentado y transferido al sector industrial para su explotación (Ruiz-Hitzky y col., 2010; Ruiz-Hitzky y col., 2013).

En un primer paso, se han evaluado las propiedades de adsorción de diversos materiales nanoestructurados basados tanto en arcillas, como en otros sólidos porosos como gel de sílice, zeolitas o carbones activos eligiendo para ello un colorante orgánico soluble en agua, como es el azul de metileno (AM), que puede considerarse como una especie molecular modélica para estos estudios. Los materiales superparamagnéticos desarrollados en este trabajo pueden ser también útiles incorporados en biopolímeros y así las espumas superparamagnéticas basadas en bionanocomposites de zeína pueden ser utilizadas en procesos de extracción controlada de un herbicida como el MCPA, confirma la utilidad de las mismas para actuar eficazmente en la descontaminación de pesticidas presentes en agua. Otro aspecto interesante es que la asociación simultánea en el sustrato poroso de magnetita y de otros compuestos funcionales permite incorporar propiedades de selectividad al sistema siendo posible aplicar el mismo a la eliminación selectiva de especies como por ejemplo es el caso de elementos radioactivos como el cesio-137. La presencia de estos iones, producto de accidentes nucleares, actos terroristas o incluso generados en operaciones rutinarias de mantenimiento de las centrales atómicas, puede ser específicamente retenido por materiales nanoestructurados de tipo superparamagnético que ensamblan compuestos específicos para su retención (azul de Prusia), como es el caso de las nanoplateformas Sep/NP-AP desarrolladas en este trabajo. Finalmente, se ha explorado otra posible aplicación medioambiental de los materiales aquí preparados relacionados en este caso con un proceso catalítico. Así, se ha explorado la posibilidad de aprovechar la presencia de óxidos de hierro en las nanoarquitecturas desarrolladas para eliminar contaminantes orgánicos en procesos catalíticos mediante el efecto Fenton. A continuación se detallan estos ejemplos que ilustran la aplicabilidad de los materiales nanoestructurados superparamagnéticos aquí estudiados en el campo de la remediación ambiental.

5.2. Adsorción del colorante azul de metileno por los materiales nanoestructurados adsorbentes y superparamagnéticos.

El compuesto conocido como azul de metileno (AM), es un colorante catiónico (Esquema 1), soluble en agua, muy utilizado en diversos campos como por ejemplo en Medicina para diversos tratamientos terapéuticos, en Biología para tinción de tejidos y en Química como reactivo en diversas técnicas analíticas (https://en.wikipedia.org/wiki/Methylene_blue, 19/12/2015). Este colorante ha sido ampliamente estudiado por sus propiedades de adsorción en arcillas y otros sólidos inorgánicos porosos (Aznar y col., 1992; Cenens y Schoonheydt, 1988). Puede considerarse como una especie modélica para estudios de adsorción a partir de sus disoluciones acuosas y recibe aplicaciones para cuantificar el contenido en arcillas en muestras de suelos. El azul de metileno presenta una absorción máxima en el espectro visible a alrededor de 670 nm, aunque las características espectrales dependen de diversos factores como su grado de protonación y la formación de dímeros y agregados moleculares de orden superior (conocido como fenómeno de metacromasía) en función de la concentración y de interacciones en fase adsorbida. Su adsorción en arcillas laminares puede realizarse por mecanismos de intercambio catiónico desplazando los cationes de cambio de la arcilla y afectando tanto a la superficie externa de las partículas del silicato como a su espacio interlaminar. En estos casos, la formación de agregados moleculares se identifica mediante análisis de sus espectros UV-Vis (Tabla 5.1) (Cenens y Schoonheydt, 1988). En arcillas de morfología fibrosa como la sepiolita, el mecanismo de adsorción incluye la formación de enlaces de hidrógeno a través de los grupos silanoles superficiales del silicato (Aznar y col., 1992; Ruiz-Hitzky, 2001). Es de destacar que en este caso la formación de agregados moleculares a elevada concentración inicial en AM impide el acceso del colorante a los túneles estructurales al sobrepasar el tamaño de los mismos y actuando la sepiolita como un tamiz molecular (Ruiz-Hitzky, 2001).



Esquema 1. Formula estructural del azul de metileno (AM)

Tabla 5.1. Asignación de bandas de absorción UV-Vis del azul de metileno (AM) en disolución acuosa y adsorbido en arcillas de tipo esmectítico (Cenens y Schoonheydt, 1988).

Especies iónicas	Máximo de absorción UV-Vis (nm)	Coefficiente de extinción molar (l/mol·cm)
AM ⁺ (en solución)	664	95000
AMH ₂ ⁺ (en solución)	741	76000
(AM ⁺) ₂ (en solución)	605	132000
(AM ⁺) ₃ (en solución)	580	110000
AM ⁺ (adsorbido en arcilla)	673	116000
AMH ₂ ⁺ (adsorbido en arcilla)	763	86000
(AM ⁺) ₂ (adsorbido en arcilla)	596	80000

Con el objetivo de evaluar la aplicabilidad de los materiales objeto de este trabajo para la extracción de contaminantes en medio acuoso empleando los materiales adsorbentes (por ejemplo sepiolita) con comportamiento superparamagnético aportado por nanopartículas de magnetita/ácido oleico (muestras Sep/NPs), se empleó azul de metileno como adsorbato modélico. Estos materiales nanoestructurados pueden tener un contenido variable en AO-NPs, aunque aquí se han estudiado preferentemente los que poseen una relación 1/1 en masa (muestra Sep/NPs-50%). Para este caso concreto, en la Fig. 5.1 se visualiza su actividad adsorbente observándose claramente la desaparición del color azul de la disolución con la rápida formación de un sobrenadante incoloro debido a la adsorción del colorante AM por la sepiolita. Este material (Sep/NPs-50%) tiene una superficie específica de unos 70 m²/g (Capítulo 3) aportada fundamentalmente por la presencia de sepiolita, material que promueve la adsorción del colorante. La aproximación de un imán de Fe-Nd provoca la aglomeración en torno al mismo del material adsorbente/superparamagnético conteniendo el AM adsorbido que puede ser retirado fácilmente de la disolución. Este mismo principio puede ser aplicado

a otros contaminantes presentes en agua, como más adelante se detallará en otras secciones de este Capítulo.

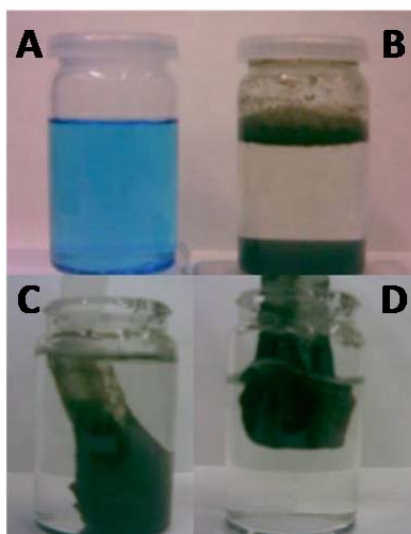


Figura 5.1. Imágenes ilustrando la secuencia del proceso de adsorción de azul de metileno (AM) por el material nanoestructurado Sep/NPs 50% y efecto de la aplicación de un campo magnético. A) Disolución diluida de AM en agua; B) adsorción en la nanoarquitectura adsorbente y superparamagnética; C) y D) arrastre del material anterior por efecto de un imán de Fe-Nd.

La Figura 5.2 muestra las isothermas de adsorción a 25°C de azul de metileno en sepiolita y en las nanoarquitecturas Sep/NP-10% y Sep/NP-50%. Tanto en la sepiolita como en la nanoarquitectura Sep/NP-10% se observa una gran afinidad del AM por el adsorbente especialmente para bajas concentraciones iniciales, característico de isothermas tipo Langmuir (Giles y col., 1960). En el caso de la sepiolita de partida se aprecia un máximo de adsorción correspondiente a unos 70 mmoles de AM por g de muestra, valor que disminuye sensiblemente en las nanoarquitecturas derivadas existiendo una correlación con el contenido de AO-NPs en las mismas. Puede suponerse que la incorporación de las nanopartículas bloquea poros de la sepiolita disminuyendo consecuentemente su capacidad de adsorción, lo cual puede confirmarse teniendo en cuenta la disminución observada con la misma tendencia de los valores de superficie específica (Fig. 5.3.E). A pesar de esta pérdida de la capacidad de adsorción en las nanoarquitecturas se mantiene aún suficiente superficie disponible para que el material pueda ser aplicado en procesos de adsorción de contaminantes por los que tenga afinidad el

sólido poroso implicado. En las isothermas de la Figura 5.2 se observa que para valores altos de la concentración de equilibrio aparece una disminución en la capacidad de adsorción de los sólidos implicados. Este fenómeno es característico en otros procesos de adsorción de azul de metileno y es debido a que al aumentar su concentración en disolución comienzan a estar presentes agregados moleculares que al ser más voluminosos dificultan la penetración en los poros de adsorbentes como la sepiolita debido a efectos de impedimento estérico (Ruiz-Hitzky, 2001).

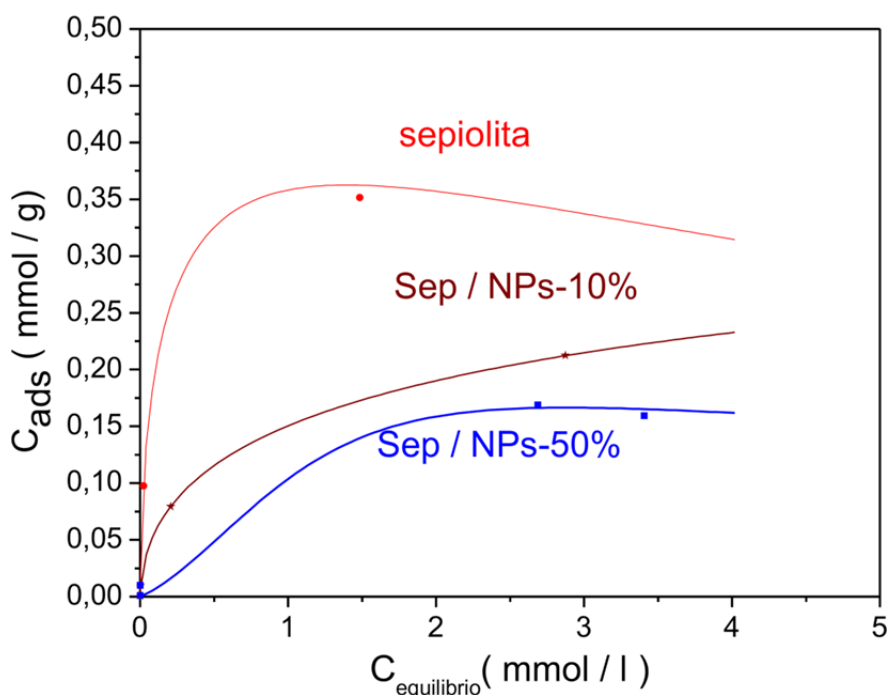


Figura 5.2. Isotherma de adsorción de azul de metileno (295 K), mediante el empleo de sepiolita, Sep/NPs-10% y Sep/NPs-50%)

Es conocido que otros sólidos adsorbentes como el carbón activo, las sílices porosas, las zeolitas, las arcillas laminares, etc. presentan propiedades de adsorción de colorantes como el azul de metileno. Así como el AM es un colorante orgánico de tipo catiónico los fenómenos de adsorción en sólidos porosos inorgánicos que presentan carga superficial negativa, como es el caso de arcillas y zeolitas, están especialmente favorecidos. Se han preparado varias nanoarquitecturas superparamagnéticas por infiltración de AO-NPs a partir de ferrofluidos a gel de sílice tipo Merck 60 (Gs), una zeolita ZSM5 de síntesis (ZSM5), una sílico-alúmina comercial (LA-3P), un carbón

activo de tipo Norit (Nor) y otro de tipo Fluesorb B (Flu-B), y una arcilla laminar tipo montmorillonita intercambiada con cationes sodio (CloNa) o con organocaciones (Clo30B) y se ha comparado su capacidad en la adsorción de azul de metileno en agua ($5 \cdot 10^{-5}$ M) con la del sólido no modificado (Fig. 5.3). Se observa que en algunos casos la capacidad de adsorción disminuye de manera significativa cuando se ensamblan las AO-NPs las cuales pueden bloquear centros activos del sólido poroso disminuyendo por tanto sus propiedades de adsorción. Sin embargo, si se tienen en cuenta los resultados de disminución de la superficie específica de los sólidos una vez incorporadas las AO-NPs (#3.2.3), no se observa una correlación clara lo que indica que las AO-NPs pueden asociarse al sólido sin bloquear todos los tipos de sitios de adsorción que posea, y que las características texturales de la nanoarquitectura final no es determinante en sus propiedades para ser empleada como adsorbente de contaminantes. En todo caso está claro que para una aplicación concreta la nanoarquitectura ideal debe prepararse teniendo en cuenta que debe llegarse a un compromiso de manera que la cantidad de nanopartículas magnéticas (AO-NPs) incorporadas debe ser suficiente para incorporar superparamagnetismo al sistema procurando modificar las propiedades texturales lo menos posible. Así, llegando a un compromiso que mantenga la máxima superficie específica y porosidad original del sólido, afectando lo menos posible a sus diferentes tipos de adsorción y una mínima magnetización de saturación podría garantizarse con éxito el proceso de adsorción/extracción de contaminantes. Adicionalmente, debe tenerse en cuenta que la capacidad adsorbente de muchos de los sólidos porosos implicados en este tipo de nanoarquitecturas podría ser selectiva para un determinado tipo de contaminante si se incorporan otras funcionalidades. No obstante en ciertos casos, la presencia del ácido oleico en las nanopartículas AO-NPs puede ser un impedimento para asociar especies adicionales como es el caso observado cuando se ha tratado de incorporar nanocristales de azul de Prusia, agente quelante (secuestrante) específico de iones Cs^+ , en la nanoarquitectura Sep/NP-50%. En este caso se han tenido que preparar nanoarquitecturas superparamagneticas mediante una estrategia diferente (#3.3.3) para que los materiales resultantes puedan ser operativos en la mencionada aplicación (#5.3).

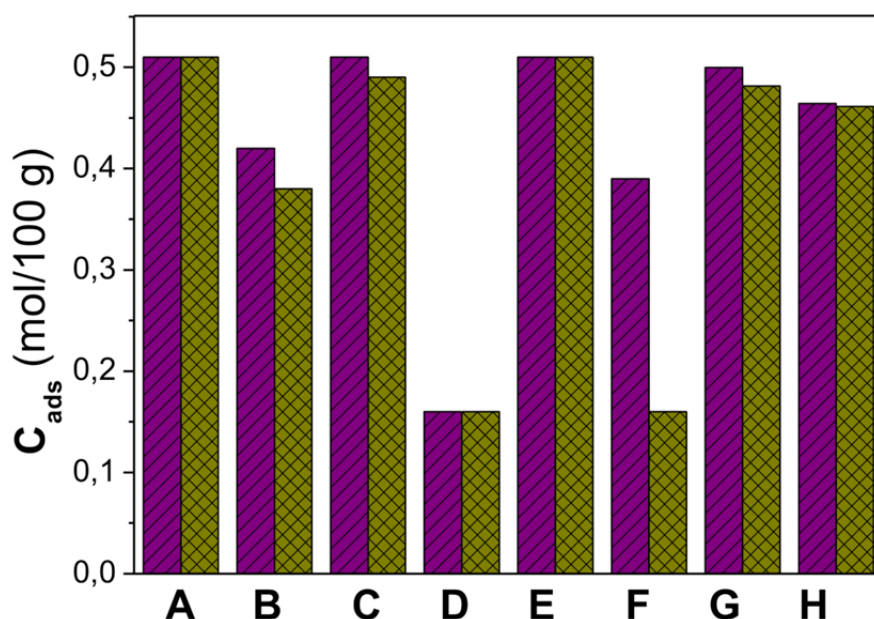
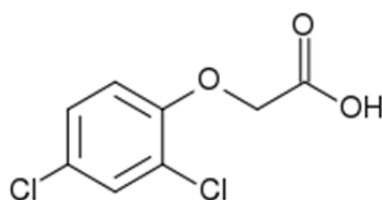


Figura 5.3. Cantidad de AM adsorbido a partir de una disolución de concentración $5 \cdot 10^{-5}$ M en diversos sólidos porosos (barras a la izquierda) y en las nanoarquitecturas que incorporan un 50% de AO-NPs preparados a partir de dichos sólidos (barras a la derecha) basados en: A) carbón activo en pellets Norit® RO 0.8, B) gel de sílice Merck 60, C) sepiolita, D) silico-alúmina LA3P, E) carbón activo en polvo Fluesorb B, F) zeolita ZSM5, G) CloNa y H) Clo30B.

5.3. Adsorción-desorción del pesticida MCPA por espumas superparamagnéticas preparadas a partir de sepiolita, zeína y NPs de magnetita

Como se ha comentado, los materiales nanoestructurados preparados pueden ser a su vez asociados a otros materiales funcionales para incorporar superparamagnetismo al sistema resultante. Así, se han aplicado nanoarquitecturas obtenidas por el procedimiento aquí desarrollado para incorporar propiedades de superparamagnetismo en espumas de bionanocomposites basados en la proteína zeína, las cuales se prepararon por una metodología desarrollada por la Dra. A.C.S. Alcântara, con quien se ha colaborado en este estudio (Alcântara, 2013). Para su preparación se ha empleado una sepiolita modificada por tratamiento de NPs de magnetita-ácido oleico (Sep/NPs-50%). Se ha fijado un contenido en nanocarga del 7% en peso en la matriz de zeína, evaluando los procesos de adsorción en agua del contaminante ácido 2-metil-4-clorofenóxiacético conocido como MCPA (Esquema 2). Este compuesto es un pesticida que se ha elegido como modelo

debido a su amplio uso en agricultura y a su carácter organofílico que puede hacerlo altamente afín para ser adsorbido por la zeína presente en el bionanocomposite. Debe tenerse en cuenta que la zeína es un biopolímero perteneciente al grupo de las prolaminas especialmente abundante en el maíz, que posee la característica de ser muy poco soluble en agua, aunque soluble en alcoholes. En todo caso, el uso de MCPA representa una problemática importante ya que al ser ampliamente utilizado en agricultura su lixiviación de los suelos y su posterior presencia en acuíferos supone un grave problema tanto para la salud humana, como para la flora y fauna (Maroni y Fait, 1993; Cardoso y col., 2006; Undabeytia y col., 2008).



Esquema 2. Fórmula estructural del ácido 2-metil-4-clorofenóxiacético (MCPA)

Las implicaciones de este estudio vienen motivadas por la potencial utilidad que tendrían estos materiales actuando como bioadsorbentes en procesos de descontaminación ambiental. Como es sabido, la presencia de contaminantes orgánicos, como pesticidas, en medios acuosos constituye uno de los grandes problemas medioambientales por contaminación de acuíferos, por lo que resulta interesante desarrollar adsorbentes fácilmente recuperables del medio una vez realizado el proceso de adsorción. En este sentido las espumas o sistemas macroporosos desarrollados con bionanocomposites zeína-arcilla infiltradas con NPs de magnetita-ácido oleico (AO-NPs), pueden tener una doble utilidad: i) por un lado su conformación en forma de bloques monolíticos de espumas, podría permitir una fácil manipulación de los materiales adsorbentes en comparación con materiales de tipo pulverulento, y ii) por otra parte su comportamiento superparamagnético podría permitir su fácil recuperación del medio acuoso mediante aplicación de un campo magnético externo.

En una primera fase del estudio se ha evaluado la estabilidad de las espumas de zeína en agua y para ello se dejaron sumergidas en un medio acuoso

durante un mes. Transcurrido este tiempo se observa que la pérdida de masa varía dependiendo de la naturaleza de la espuma (Fig. 5.4) siendo la espuma basada en el bionanocomposite que contiene 7% de Sep/NPs-50% (Z-Sep-NPs) la más estable, mientras que la que incorpora solamente sepiolita (Z-Sep) también al 7%, presenta una estabilidad ligeramente superior a ésta última. La espuma basada en el bionanocomposite que incorpora directamente 7% en peso de AO-NPs (Z-NPs) es ligeramente menos estable que las otras (pérdidas de masa de aprox. 6%), siendo en todo caso más estable que la espuma preparada sólo con zeína. Como ocurre con otros nanocomposites que contienen sepiolita como nanocarga, este comportamiento está claramente vinculado a la presencia de este silicato fibroso que actúa como un reticulante del polímero, tal y como ha sido descrito para espumas basadas en PVA-sepiolita (Wickein, y col., 2013) o bionanocomposites de sepiolita con diferentes polisacáridos conformados como películas (Alcântara y col., 2014). En todo caso, las pérdidas de masa de las espumas basadas en zeína son menores que las reportadas para otras matrices poliméricas como PVA o quitosano, probablemente debido al carácter más hidrofóbico de la zeína, lo que sin duda las hace muy interesantes para su uso en procesos de remediación de aguas. Adicionalmente, se ha observado que la cinética de incorporación de agua indica una tendencia hacia la estabilización con un valor constante de en torno a 1,5 g de agua por gramo de espuma excepto para la espuma Z-Sep que llega a adsorber hasta 2,5 g de agua por gramo de espuma (Alcântara, 2013). Las espumas Z-Sep-NPs y Z-NPs tienen un comportamiento similar al de la espuma preparada solo con zeína probablemente porque la presencia de ácido oleico asociado a las NPs de magnetita procura una hidrofobicidad adicional y una asociación más efectiva con el biopolímero (Alcântara, 2013).

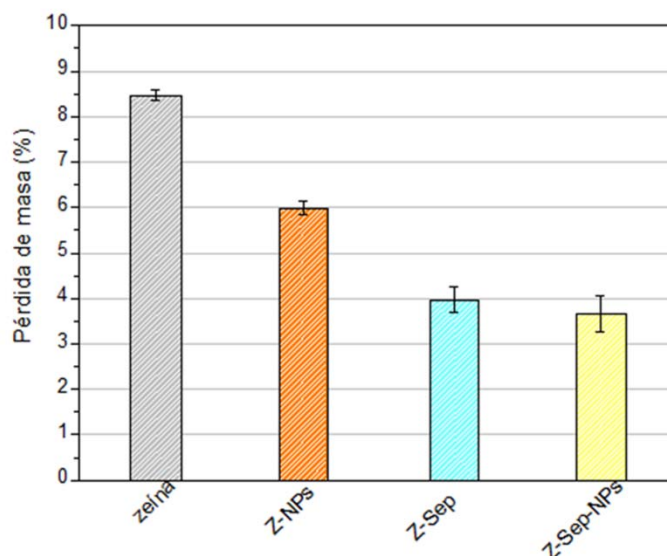


Figura 5.4 Variación de masa de espumas de zeína y de los bionanocomposites basados en zeína que contienen 7% de Sep-NPs-50% (Z-Sep-NPs), sepiolita (Z-Sep) y AO-NPs (Z-NPs) después de permanecer sumergidas en agua desionizada (pH 5,5) durante un mes.

Se ha estudiado la capacidad de adsorción del MCPA en medio acuoso por distintas espumas basadas en los mencionados bionanocomposites preparados con un 7% en peso de nanocarga. En primer lugar se obtuvieron datos cinéticos del proceso de adsorción a 30°C poniendo en contacto las muestras con disoluciones de MCPA de concentración inicial entre 0,05 y 1 mmol/l. La cinética indica que para concentraciones iniciales bajas del herbicida (0,05-0,1 mmol/l) se alcanza el equilibrio rápidamente (menos de 24 h), mientras que para las concentraciones más altas estudiadas (hasta 1 mmol/l) son necesarios tiempos de entre 48 y 72 horas (Fig. 5.5). Basados en estos resultados y para garantizar que el sistema alcance el equilibrio, los estudios de la capacidad de adsorción se han realizado a tiempos de al menos 72 horas de contacto de la espuma con el medio acuoso, a temperatura ambiente.

Las isotermas de adsorción de MCPA a 30°C en las espumas basadas en los distintos bionanocomposites con un contenido del 7% en peso de Sep/NPs-50%, sepiolita o AO-NPs como nanocarga se muestran en la Figura 5.6. En todos casos es clara la afinidad del herbicida para ser retenido por las espumas basadas en zeína. Cuando se compara con la adsorción del herbicida por las nanocargas solas, es decir de las muestras Sep/NPs-50%, sepiolita y AO-NPs, se observa que en estos casos la cantidad adsorbida es prácticamente

despreciable (Fig. 5.6.f y 5.6.g). En general, las isotermas obtenidas se ajustan al modelo de isoterma tipo Langmuir (Giles y col., 1960), siendo el perfil muy similar cuando se compara en las distintas espumas. En el caso de las espumas que incorporan zeína y sepiolita (Z-Sep/NP-50% y Z-Sep), la adsorción de MCPA es prácticamente completa para concentraciones de equilibrio por debajo de 0,1 mmol/l, siendo el comportamiento de ambas muy similar al de la espuma basada en zeína pura. Comparando la retención máxima de MCPA en las espumas, los valores varían entre 25 y 33 $\mu\text{mol/g}$, lo que indica que la retención es debida fundamentalmente a la presencia de zeína y que la presencia de la nanocarga en el bionanocomposite tiene como consecuencia la incorporación de otras propiedades, como son la mejora de la resistencia al agua o la incorporación de propiedades superparamagnéticas al sistema (Fig. 5.7), sin perjuicio de la capacidad de adsorción de la zeína.

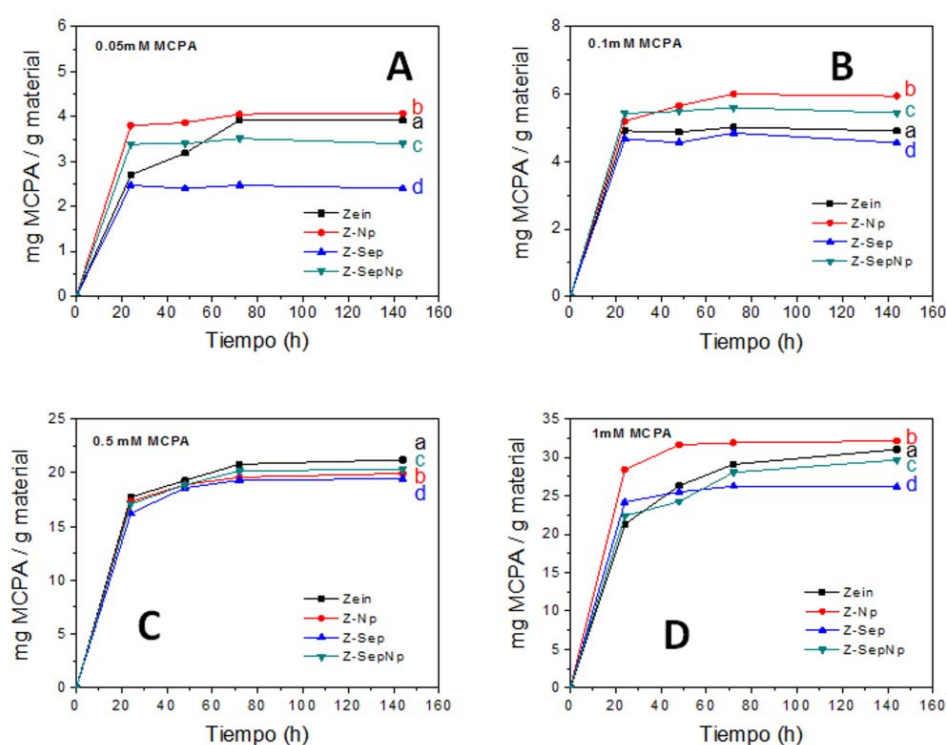


Figura 5.5. Cinéticas de adsorción a 30°C del herbicida MCPA en espumas basadas en zeína (a) y en bionanocomposites de zeína que incorporan 7% de AO-NPs (b), sepiolita (c) y Sep/NPs-50% (d) empleando concentraciones iniciales del herbicida de A) 0,05, B) 0,1, C) 0,5 y D) 1 mmol/l. Experiencias realizadas utilizando 20 ml de disolución de MCPA y 50 mg de espuma.

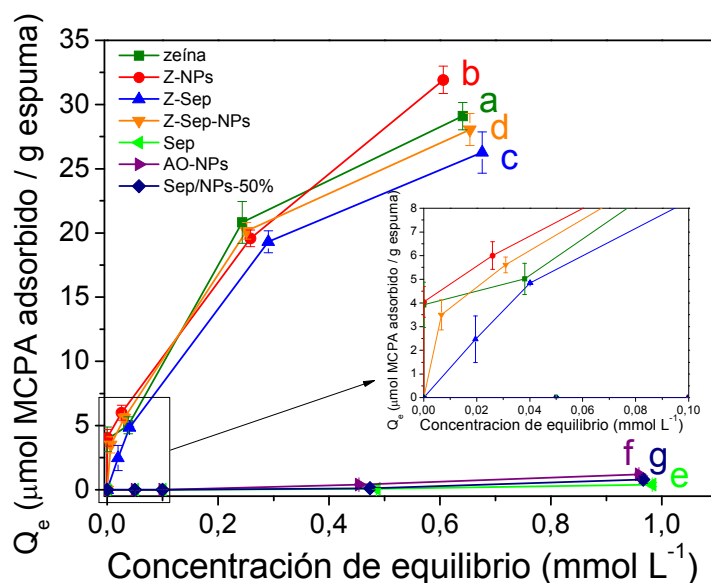


Figura 5.6. Isotermas de adsorción a 30°C de MCPA en solución acuosa por espumas basadas en zeína (a) y en bionanocomposites de zeína que incorporan 7% en peso de AO-NPs (b), sepiolita (c) y la nanoarquitectura Sep/NPs-50% (d). A efectos comparativos se muestran también las isotermas de adsorción del pesticida en sepiolita (e), AO-NPs (f) y Sep/NPs-50% (g).

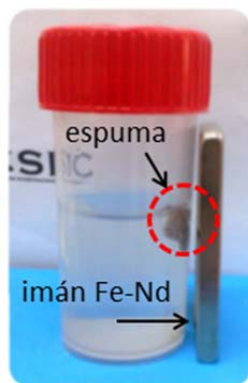


Figura 5.7 Imagen que muestra como utilizando un imán de Fe-Nd puede recuperarse una espuma basada en el bionanocomposite Z-Sep-NPs una vez ha sido utilizada para adsorber el pesticida MCPA en disolución acuosa.

Las isotermas de adsorción (Fig. 5.6) se han ajustado al modelo de ecuación de Langmuir (ecuación 5.1):

$$Q = \frac{bX_m C_s}{1 + bC_s} \quad (\text{ecu. 5.1})$$

Donde Q es la cantidad de MCPA adsorbida, b la constante de afinidad entre el herbicida y la espuma, X_m es la cantidad máxima adsorbida y C_s es la concentración de equilibrio en cada punto. A partir de esta ecuación es posible determinar el ajuste de los parámetros X_m y b , que para este estudio y las distintas espumas se recoge en la Tabla 5.2. La espuma que contiene las nanopartículas AO-NPs es la que presenta mayor adsorción, lo que ha sido interpretado admitiendo que las cadenas hidrocarbonadas de las moléculas de ácido oleico actúan como centros de adsorción del herbicida, compuesto altamente lipofílico (Alcântara, 2013). Estos centros de adsorción son menos activos en el caso de la espuma que contiene Sep/NPs-50% ya que el ácido oleico aparece también como un agente que facilita la interacción entre las NPs de magnetita y la sepiolita y que puede admitirse que parte del mismo sea adsorbido en microporos del silicato, como son sus túneles estructurales, impidiendo su posterior interacción con otros adsorbatos, como el MCPA.

Tabla 5.2 Parámetros calculados a partir del ajuste al modelo de isoterma de Langmuir de los datos experimentales de adsorción de MCPA en espumas basadas en zeína y en los bionanocomposites Z-NPs, Z-Sep y Z-Sep-NPs.

Espuma	X_m ($\mu\text{mol/g}$)	b (L/mmol)	r^2
zeína	40	4,30	0,9746
Z-NPs	52	2,63	0,9636
Z-Sep	36	3,87	0,9999
Z-Sep-NPs	35	5,97	0,9907

La presencia del material superparamagnético no impide la regeneración del adsorbente por tratamiento con agua desionizada (pH 5,5) o con una mezcla de agua/acetona 70/30 v/v, manteniéndose el comportamiento que presenta la espuma basada en zeína pura. Así, en la Figura 5.8 se muestra la lixiviación del herbicida con el tiempo para diferentes espumas basadas en zeína o en los bionanocomposites de zeína preparados en este estudio una vez empleados los materiales hasta alcanzar valores del *plateau* de la isoterma de adsorción. Se observa claramente el efecto de recuperación del compuesto adsorbido, que es en todos los casos mayor cuando se emplean mezclas agua-acetona, debido a la alta solubilidad del MCPA en el disolvente orgánico (Alcântara, 2013).

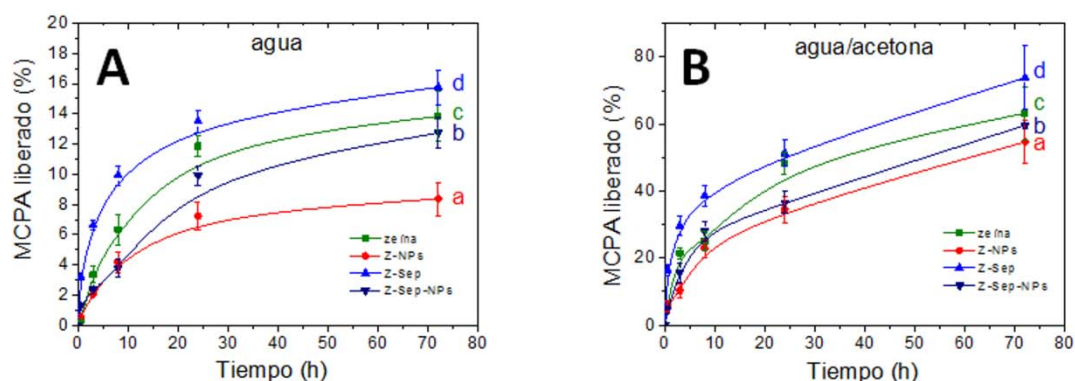


Figura 5.8 Curvas de lixiviación del MCPA adsorbido en diferentes espumas basadas en zeína (a) y en bionanocomposites de zeína que incorporan AO-NPs (b), sepiolita (c) y Sep/NPs-50% (d) al 7% en peso, tras ser expuestas a: A) agua desionizada (pH 5,5), y B) mezcla de agua/acetona al 70/30 en v/v.

Finalmente, debe señalarse que la metodología aquí empleada para utilizar los materiales nanoestructurados superparamagnéticos basados en Sep/NPs como nanocargas de bionanocomposites procesados como espumas puede ser extendida a otros tipos de bionanocomposites, procesados también como espumas o como películas, microesferas, etc. preparados a partir de biopolímeros como por ejemplo alginato, de interés en usos relacionados con la remediación ambiental (Ruiz-Hitzky y col., 2013b y 2015).

En la Figura 5.9 se muestra gráficamente un ejemplo basado en el empleo de microesferas de bionanocomposites basados en alginato-sepiolita, en un caso utilizando sólo sepiolita como nanocargas y en otro empleando sepiolita que incorpora las nanopartículas AO-NPs, para ensayos efectuados en procesos de eliminación de colorantes en agua (Aranda y col., 2012).



Figura 5.9 Imagen del efecto de un campo magnético utilizando un imán de Fe-Nd para recuperar microesferas superparamagnéticas basadas en un bionanocomposite basado en alginato que incorpora 33% de Sep/NPs-50%, y su capacidad para adsorber el colorante AM en disolución acuosa.

5.4. Absorción de iones Cs^+ en materiales nanoestructurados que incorporan magnetita y azul de Prusia en sepiolita

Son patentes los accidentes catastróficos en plantas nucleares ocurridos en tiempos relativamente recientes en las centrales de Three Mile Island, en Pensilvania (EE UU), en 1979, la de Chernóbil (Ucrania), en 1986 y la de Fukushima (Japón), en 2011. Como es bien conocido, en tales accidentes que han costado la vida directa o indirectamente a miles de personas, uno de los radionucleidos que se desprende al medio ambiente es el isótopo 137 del cesio, que representa un peligro posterior a dichas catástrofes. En efecto, este compuesto es extremadamente dañino para los seres vivos debido a su solubilidad en agua, su carácter tóxico incluso en pequeñas dosis y su persistencia como elemento radioactivo por muchos años en el medio ambiente después de ser liberado en los mencionados accidentes. Una de las principales afecciones que provoca es el cáncer que aparece tras largos períodos de tiempo después que fuese ingerido o inhalado por los seres vivos. Por tanto, es de vital importancia disponer de procedimientos para eliminar este radionucleido del medio ambiente lo antes posible tras su liberación.

El compuesto azul de Prusia (AP) es un agente quelante de iones Cs^+ altamente selectivo (Benes y col., 1963; Loos-Neskovic y col, 2004; Faustino y col., 2008). En la literatura se han reportado diversas aproximaciones de su asociación a nanopartículas de magnetita a fin de conseguir facilitar su eliminación en medio acuoso con la ayuda de un campo magnético (Saaki y

Tanaka, 2012; Thammawong y col., 2013). En estos sistemas, son crecidos pequeños cristales de AP sobre la superficie de las NPs magnéticas a fin de estar accesible para la complejación de los iones Cs^+ mientras que el núcleo magnético aporta propiedades superparamagnéticas para su retirada del medio. La posibilidad de ensamblar el AP a un sólido de mayor superficie específica que además presente propiedades magnéticas puede resultar especialmente interesante para aumentar la eficacia en los procesos de retirada de este radionucleido. Especies cationicas relacionadas con azul de Prusia han sido intercaladas en arcillas laminares del tipo de la montmorillonita si bien en este caso el resultado se ha centrado en la incorporación de magnetismo a la arcilla aportadas por la nanoestructuración de especies en la interlamina (Gournis y col., 2010).

La aproximación desarrollada en este trabajo consiste en crear una “nanoplateforma” basada en sepiolita funcionalizada con dos tipos de nanopartículas: i) NPs superparamagnéticas tipo magnetita, y ii) NPs de azul de Prusia. En este caso la intención es que el compuesto azul de Prusia (AP) actúe como agente quelante de los iones Cs^+ (Benes y col., 1963; Loos-Neskovic y col., 2004; Faustino y col., 2008), y las NPs de magnetita ensambladas garanticen una respuesta magnética para que sea posible la extracción del sistema del medio acuoso. La elección de la arcilla sepiolita presenta la ventaja de presentar una elevada superficie externa donde pueden ensamblarse ambos tipos de nanopartículas de manera que el AP esté accesible.

En una primera aproximación se trató de utilizar el material Sep/NPs-50% como punto de partida sobre el cual se hicieran crecer nanocristales de azul de Prusia; sin embargo esto no fue posible porque la presencia de ácido oléico dificultaba el crecimiento de los mismos dificultando su ensamblado a la nanoarquitectura inicial. Se pasó así a explorar otras rutas de síntesis que incluían la co-precipitación en primer lugar de las NPs de magnetita sobre sepiolita (Sep/NPm-50%), que luego se utilizaron para formar sobre el mismo el azul de Prusia (Sep/NPm-AP) o un proceso de co-precipitación secuencial *in situ* de los dos compuestos tal y como se describe en la Sección #2.2.3 para obtener entonces el material Sep/NP-AP. Siguiendo esta misma

aproximación se preparó un material utilizando la mitad de sepiolita (Sep/NP-2AP), así como un sistema binario donde se hizo crecer directamente el azul de Prusia sobre nanopartículas de magnetita recién coprecipitadas en ausencia de sepiolita (NPm-AP). En la Figura 5.10 se recogen los resultados de la capacidad de adsorción de iones Cs^+ por cada uno de los sistemas preparados (#2.4), empleando aproximadamente 20 mg de cada material al que se añadieron 20 ml de una solución 2 mM de CsCl, manteniendo el sistema en contacto 24 h a temperatura ambiente.

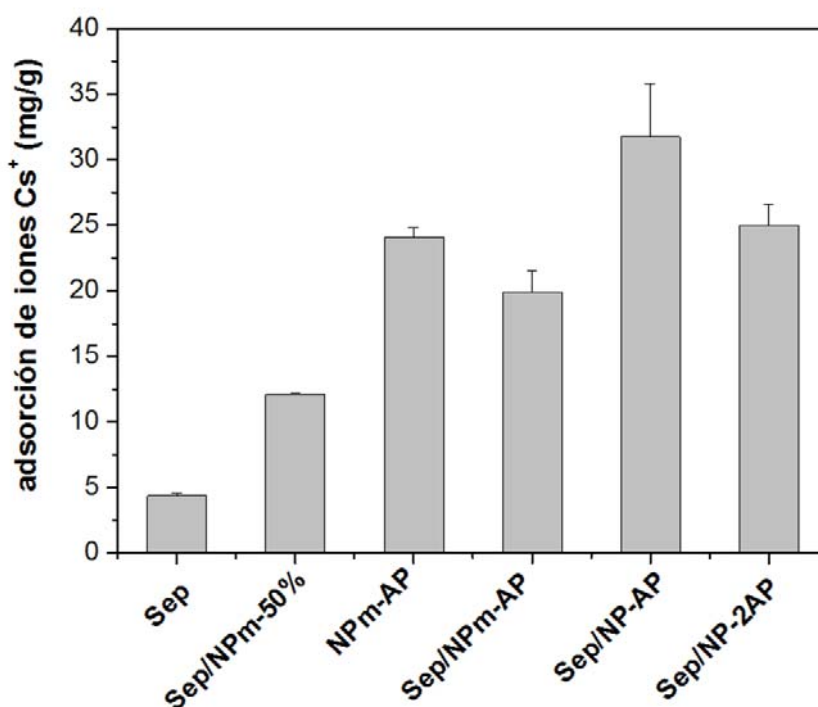


Figura 5.10. Adsorción de iones Cs^+ en los materiales adsorbentes Sep, Sep/NPm-50%, NPm-AP, Sep/NPm-AP, Sep/NP-AP y Sep/NP-2AP.

Del análisis de los valores de adsorción de Cs^+ en solución acuosa (Fig. 5.10) se comprueba que la propia sepiolita tiene capacidad de retención de Cs^+ (4.4 mg de Cs^+ /g de arcilla) atribuible a procesos de cambio catiónico. La presencia en el sistema de NPs de óxido de hierro superparamagnético (Sep/NPm-50%) aumenta dicha capacidad de adsorción y permite una recuperación fácil del adsorbente junto al cesio. Las muestras que contienen azul de Prusia tienen una capacidad superior de adsorción de iones Cs^+ mostrando claramente el efecto quelante de los mismos, capaz de actuar incluso cuando está asociado a otras nanopartículas. Los resultados obtenidos evidencian que la presencia de

la matriz de sepiolita en la muestra Sep/NP-AP resulta en un aumento considerable de la capacidad de adsorción de Cs^+ con respecto al sistema constituido por NPs de magnetita funcionalizadas con azul de Prusia (muestra NPm-AP). Debe destacarse que este sistema NPm-AP contiene una cantidad mayor de cristales de AP (aproximadamente un 30 % en peso de AP) que el correspondiente a la muestra Sep/NP-AP que contiene cerca de un 20 % en peso de AP, según se determina por EDX. Este resultado sugiere que la aglomeración de cristales de azul de Prusia que se produce en la muestra NPm-AP baja el rendimiento en la interacción del AP con los iones Cs^+ , probablemente debido a la pequeña superficie específica de las NPs de magnetita en relación a la cantidad de AP. Del mismo modo, cuando la cantidad de sepiolita en la nanoplateforma disminuye (muestra Sep/NP-2AP) los valores de retención también son inferiores, alrededor de 25 mg Cs^+ por gramo, a pesar de tener un mayor contenido en AP, también cercano al 30%. En esos casos la accesibilidad de iones Cs^+ a los nanocristales de AP puede reducirse, como en el sistema NPm-AP, probablemente porque el incremento de la cantidad de agente acomplejante se traduce en un aumento de su grado de aglomeración debido a la menor superficie disponible en la nanoplateforma. El procedimiento de síntesis en un solo paso parece ser también un factor clave en las propiedades finales de los materiales preparados, ya que el sistema preparado en dos etapas (muestra Sep/NPm-AP) presenta una menor capacidad para adsorber iones de cesio, en torno a 40 % por debajo de la capacidad de Sep/NP-AP e incluso inferior a Sep/NP-2AP. Este hecho puede estar relacionado con la facilidad para crecer el AP ensamblado a las NPs de magnetita cuando estas se están formando, lo que probablemente no ocurre en la misma extensión cuando las mismas ya están consolidadas en la nanoarquitectura. Debe destacarse que el procedimiento es igualmente efectivo empleando sólidos soportes diferentes a la sepiolita para preparar estas plataformas para adsorción de cesio. Así, se ha comprobado que el método es eficiente para sistemas donde se sustituyó la sepiolita por gel de sílice, obteniéndose en este último caso una retención de 26 mg/g de Cs^+ .

Tomando en cuenta los resultados anteriores se ha procedido a hacer un estudio más exhaustivo del proceso de adsorción de iones Cs^+ en este tipo de

nanoplateformas, eligiendo como material de estudio la muestra Sep/NP-AP, que mostraba las mejores propiedades. Así, en primer lugar se ha comprobado la capacidad de retener iones Cs^+ en presencia de iones Na^+ , los cuales pueden ser una interferencia importante en la retención de iones Cs^+ en agua de mar. El proceso de adsorción se llevó a cabo usando una solución 2 mM de CsCl con 0,3 M de NaCl utilizando las mismas condiciones que en los ensayos anteriores y observándose que el valor de retención es entonces un 32% menor. Este resultado es positivo ya que el AP también muestra una pérdida de la capacidad de retención muy similar (25 %) cuando en la solución el Cs^+ está en presencia de iones Na^+ . Este hecho confirma que el agente quelante mantiene sus propiedades cuando se incorpora en la nanoplateforma.

Para comprender mejor el mecanismo de retención de Cs^+ por el material compuesto Sep/NP-AP se realizó un estudio de la cinética de adsorción (#2.4). En la Figura 5.11 se muestran los resultados obtenidos donde se comprueba la rápida retención de iones Cs^+ en los primeros 15 minutos del experimento. Se han reportado en la literatura comportamientos similares para otros sistemas que contienen también el agente quelante PB (Lin y col., 2001; Chang y col. 2008). Se observa en la misma figura que transcurridos 30 minutos la retención de iones Cs^+ ha alcanzado un valor máximo constante. Este mecanismo de adsorción puede ser descrito por un modelo lineal que se aprecia con mayor detalle en el recuadro interior de la Figura 5.11 y que se adapta a la ecuación:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \left(\frac{1}{q_e} \right) \cdot t \quad (\text{ec. 5.2})$$

Donde q_e representa la cantidad adsorbida en el equilibrio y q_t la cantidad adsorbida en un momento dado, siendo K_2 una constante. Los datos experimentales se han podido ajustar a una curva de pseudo-segundo orden con un coeficiente de correlación de $r = 0,9998$. A partir de este ajuste se han determinado valores de las constantes $q_e = 41,5 \text{ mg/g}$ y $k_2 = 0,012 \text{ g/mg} \cdot \text{min}$, siendo la velocidad de adsorción inicial de $21,3 \text{ mg/g} \cdot \text{min}$, tal y como se deduce de la ecuación $h = K_2 q_e^2$.

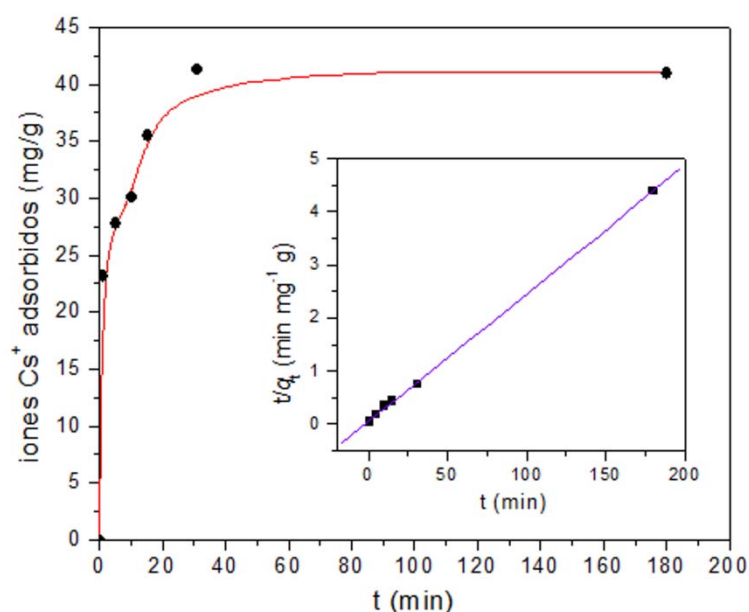


Figura 5.11. Cinética de adsorción de iones Cs^+ por Sep/NP-AP y ajuste de los datos experimentales al modelo de la ecuación 5.2.

Igualmente se ha estudiado la capacidad de adsorción de iones Cs^+ en el material SeP/NP-AP a temperatura ambiente (22°C) como se muestra en la Figura 5.12. Los valores obtenidos de adsorción mediante la variación de la concentración de partida de los iones cesio, se ajustaron al modelo de Langmuir (Fig. 5.12). La capacidad máxima de adsorción de los materiales superparamagnéticos se calculó utilizando la ecuación:

$$q = \frac{(C_0 - C_e) \times V}{m} \quad (\text{ec. 5.3})$$

Donde q es la cantidad de cesio adsorbido por unidad de adsorbente (mg/g), C_0 es la concentración inicial de iones de Cs^+ (mg/l), C_e es la concentración de Cs^+ en el equilibrio (mg/l), V es el volumen de la solución (l), y m es el peso del material adsorbente (g).

Este cálculo permite deducir una capacidad máxima de adsorción de 102 mg/g y una constante de adsorción de $0,0024 \text{ g/l}$. Conociendo la constante de equilibrio termodinámico (K_0), se puede determinar la energía libre de Gibbs de la adsorción. Esta constante de equilibrio se determina a partir del valor límite de la relación de C_s / C_e (K_0), siendo C_s la concentración de cesio adsorbida y C_e la concentración de Cs^+ de equilibrio en solución, extrapolando en una

gráfica donde se representa C_s/C_e frente a C_s para el valor de $C_s = 0$. La energía libre así calculada resulta ser $-14,5$ kJ/mol, que se encuentra dentro de los valores típicos de procesos de fisisorción.

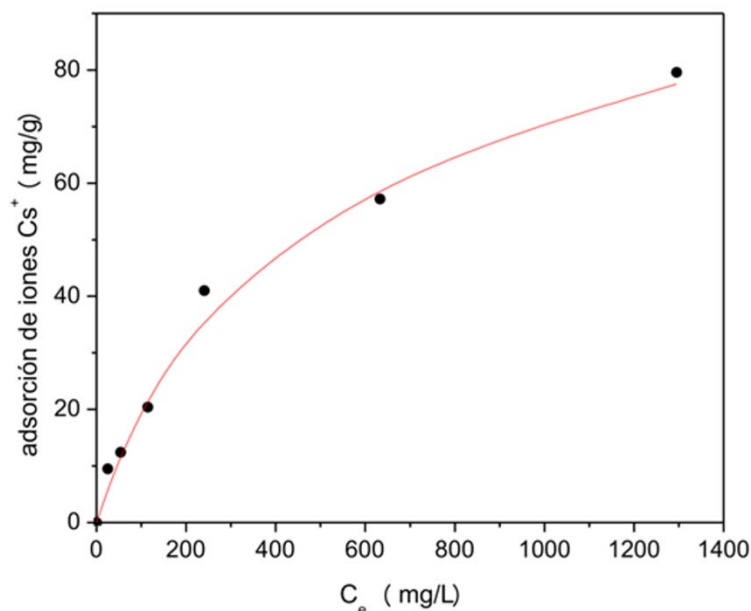


Figura 5.12 Isoterma de adsorción de iones Cs^+ en solución acuosa a $22^\circ C$ en el empleo del material Sep/NP-AP.

En la **Tabla 5.3** se recopilan datos sobre la capacidad de adsorción de iones Cs^+ por diversos materiales basados en hexacianoferratos reportados en la literatura. Se comprueba que el sistema Sep/NP-AP tiene una capacidad de adsorción, similar o mayor que mucho de ellos. Es importante destacar que los materiales que presentan valores mayores de retención suelen contener metales tóxicos en su estructura, como por ejemplo níquel. En otros casos, a pesar de tener valores más elevados de adsorción, que pueden llegar a ser del doble que Sep/NP-AP, tienen la desventaja que no presentan comportamiento superparamagnético, lo que claramente va en detrimento de su aplicabilidad. Es además relevante que el material Sep/NP-AP presenta valores superiores comparado con el material superparamagnético basado en NPs de magnetita recubiertas de azul de Prusia siendo por tanto más eficaz: 102 mg/g el primero, frente a 96 mg/g el segundo, siendo también ligeramente superior su respuesta magnética: 27 emu/g (Darder y col., 2014) frente a 20 emu/g (Thammawong y col., 2013).

Tabla 5.3. Valores de la capacidad de adsorción de iones Cs^+ de diversos adsorbentes basados en hexacianoferratos metálicos inmovilizados en diversos soportes tomados de estudios reportados en la literatura

Adsorbente	Soporte	Capacidad de adsorción de Cs^+	Referencia
Hexacianoferrato de Fe(III) azul de Prusia	magnetita	16,2	Sasaki y Tanaka, 2012
Hexacianoferrato de Fe(III) azul de Prusia	magnetita	96	Thammawong y col., 2013
Hexacianoferrato de Ni(II)	magnetita	1000	Ambashta y col., 2006
Hexacianoferrato de Cu(II)	resina de cambio iónico	12,4-16,1	Singh y Ramaswamy, 1991
Hexacianoferrato de Ni(II)	chabazita	191-249	Mimura y col., 1999
Hexacianoferrato de Cu(II)	carbón activo	61,1	Wang y col., 2009
Hexacianoferrato de Cu(II), Ni(II) y Co(II)	nanopartículas de latex	2,6-5,5	Avramenko y col., 2011
Hexacianoferrato de Ni(II)	silice mesoporosa	225	Chang y col., 2008
Hexacianoferrato de Cu(II)	silice mesoporosa	179	Lin y col., 2001
Hexacianoferrato de Cu(II)	silice mesoporosa	17,1-21,7	Sangvanich y col., 2010

Se ha realizado un estudio mediante EDX acoplado a un microscopio FE-SEM para establecer los sitios de interacción de los iones Cs^+ con el material Sep/NP-AP. En la Figura 5.13 se recogen imágenes de dicho análisis, así como de la distribución de distintos elementos en la muestra. El análisis EDX indica que aproximadamente el 27,0 % es sepiolita, 44% es magnetita, 18% es AP, 7% Cs y 3% agua. Cuando se realiza un mapeado de la localización de elementos significativos como Cs, Si, Mg, Fe, O, C y N en una región de la muestra se comprueba que hay una distribución homogénea de todos estos elementos en el adsorbente, lo que confirma la presencia de las nanopartículas de magnetita y AP sobre la sepiolita y la presencia de Cs sobre todo el material. Además debe destacarse que la estimación de la cantidad de Cs deducida por EDX parece bastante realista si se tiene en cuenta que por ICP se estima un contenido de 7,37% de Cs en la muestra.

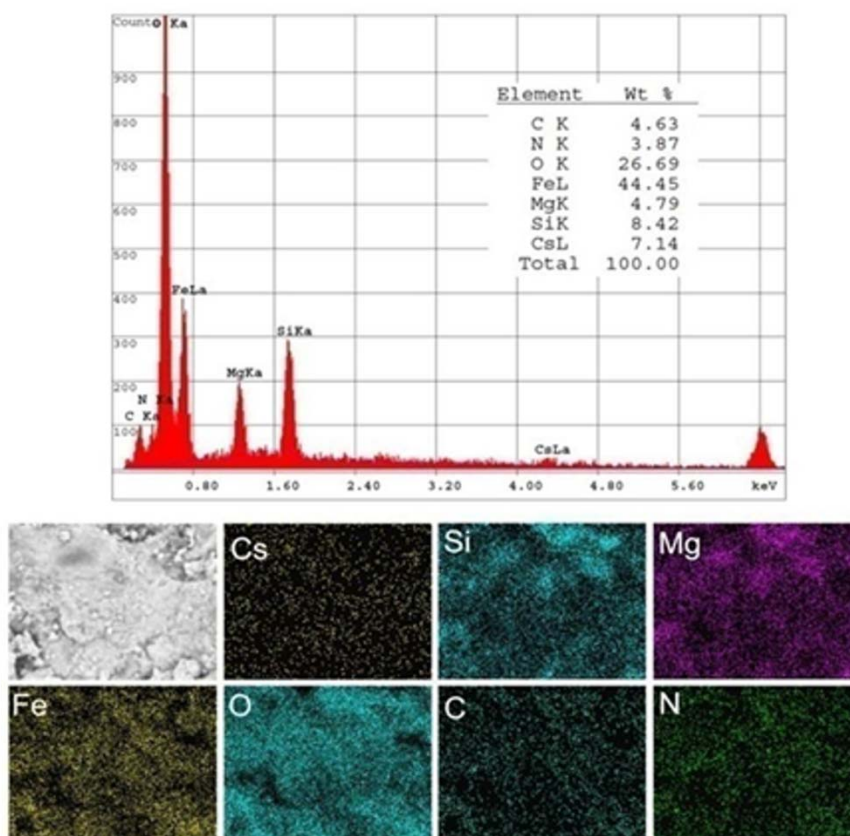


Figura 5.13. Espectro y datos del contenido en algunos elementos en la muestra Se/NP-AP obtenidos mediante análisis EDX acoplado al microscopio FE-SEM. En la parte inferior se muestran imágenes de la distribución de varios de esos elementos (de izquierda a derecha y de arriba abajo: Cs, Si, Mg, Fe, O, C y N) en la imagen que se muestra en la foto más a la izquierda y arriba de las dos filas.

La conclusión más relevante de este estudio indica que la aproximación planteada ha permitido desarrollar un nuevo sistema adsorbente superparamagnético por ensamblado de dos tipos de nanopartículas a un sustrato poroso como es la arcilla fibrosa sepiolita, que muestra una clara especificidad por adsorber iones Cs^+ . Cada uno de los componentes procura una característica necesaria para lograr el objetivo de tener una nanoplataforma multifuncional: las NPs de magnetita introducen superparamagnetismo, el AP incorpora selectividad hacia la adsorción de una determinada especie, iones Cs^+ en este caso, y la sepiolita es el sustrato o soporte que ofrece las necesarias propiedades de elevada superficie específica y centros de ensamblado para que aquellos se distribuyan de manera conveniente mientras mantienen sus propiedades. Adicionalmente debe

señalarse que las propiedades mostradas por la nanoplataforma desarrollada son muy convenientes para su aplicación desde un punto de vista práctico, ya que ni la sepiolita, ni las NPs de magnetita ni el hexacianoferrato de hierro son tóxicos, el proceso de preparación es sencillo y escalable y las propiedades de retención de iones Cs^+ se encuentran entre las de los adsorbentes más eficaces para este elemento. Adicionalmente la facilidad del mismo para ser recuperado fácilmente de medios acuosos con la ayuda de un campo magnético y su actividad incluso en medios salinos como los que se dan en agua de mar, ha hecho que el sistema haya sido patentado con vista a su explotación (Ruiz-Hitzky y col. 2013a).

5.5. Degradación catalítica de fenol (efecto Fenton) por los materiales nanoestructurados preparados a partir de sepiolita y NPs de magnetita.

El efecto Fenton se refiere a procesos de oxidación de compuestos orgánicos, generalmente contaminantes en medios acuosos, que vienen catalizados por sólidos que contienen elementos de transición (generalmente hierro) y que actúan en presencia de agua oxigenada (Pignatello y col., 2006; Costa y col., 2008). La aplicación de este efecto recibe un creciente interés en los procedimientos de remediación ambiental y el caso de la eliminación de fenol de aguas contaminadas puede considerarse como un ejemplo modélico. En este trabajo, se trata de mostrar la potencial aplicación de los materiales nanoestructurados que contienen NPs de óxidos de hierro con comportamiento superparamagnético anclados en soportes porosos, como por ejemplo la sepiolita, en la degradación catalítica de fenol. La idea es disponer de un sistema capaz de actuar como catalizador y que después de su uso en aguas contaminadas pueda ser fácilmente recuperado mediante aplicación de un campo magnético externo (imán).

Para los ensayos de oxidación de fenol mediante efecto Fenton se ha seleccionado la nanoarquitectura Sep/NP-50%, así como las resultantes de su tratamiento térmico a 800°C en aire (Sep/NPs-50%-C₈₀₀) y en atmósfera de N_2 (Sep/NPs-50%-P₈₀₀). La evaluación de las mismas como catalizadores en procesos Fenton se ha realizado en colaboración con la Dra. C. Belver (UAM),

habiéndose seleccionado el fenol como contaminante modelo. En la sección #2.4 se recogen los detalles experimentales de los ensayos llevados a cabo cuyos resultados más significativos se describen a continuación. En primer lugar se estudió la capacidad de las nanoarquitecturas para adsorber fenol en agua para poder así cuantificar la cantidad de fenol que es retirado del medio acuso debido a procesos de adsorción y separar así esta contribución de la asociada a la actividad catalítica de las mismas. Los porcentajes de carbono orgánico total (COT) en las aguas sobrenadantes tras 4 h de contacto, muestran valores de adsorción de fenol de tan sólo 1-2 % para las tres nanoarquitecturas estudiadas. Este resultado indica una adsorción prácticamente despreciable, por lo que puede suponerse que la disminución de la concentración de fenol durante los experimentos de actividad catalítica estará asociada exclusivamente al proceso catalítico de oxidación.

La evolución de las transformaciones del H_2O_2 y del fenol (siendo X la conversión en %) en presencia de cada uno de los catalizadores se muestran en la Figura 5.14, gráficas A y B, respectivamente. En primer lugar podemos observar que la muestra Sep/NP-50% no presenta actividad a lo largo de todo el experimento, manteniéndose prácticamente constantes las concentraciones de los reactivos empleados. La inactividad de este material se atribuye a la presencia de ácido oleico alrededor de las NPs de óxido de hierro. La presencia de este recubrimiento hace que los centros activos para el proceso Fenton (el par redox $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$) no sean accesibles y la reacción no tenga lugar. Sin embargo cuando se emplean los sistemas desarrollados por calentamiento de la nanoarquitectura a 800°C en aire (Sep/NPs-50%-C₈₀₀) o en atmósfera de nitrógeno (Sep/NPs-50%-P₈₀₀) para eliminar el ácido oléico y conseguir que los centros activos de hierro puedan ser accesibles para llevar a cabo la oxidación del fenol, se observa que se produce la oxidación del fenol y la descomposición del H_2O_2 . En el caso de utilizar Sep/NPs-50%-P₈₀₀ se alcanzan mayores conversiones de COT, cercanas al 65% tras 24 h de reacción, y una conversión total de fenol a tiempos de reacción más cortos que empleando Sep/NPs-50%-C₈₀₀ como catalizador (Fig. 5.14 a). De hecho la alta actividad de Sep/NPs-50%-P₈₀₀ hace que se logre la total desaparición de fenol de la mezcla de reacción tras 2 h, mientras que para el mismo tiempo el catalizador

Sep/NPs-50%-C₈₀₀ sólo ha convertido el 15% del fenol presente en la disolución (Fig. 5.14 b). Es importante destacar en este punto que el sistema Sep/NPs-50%-P₈₀₀ se muestra altamente activo en este proceso de catálisis alcanzando una muy elevada conversión del H₂O₂, que llega a ser del 90% tras 18 h de reacción.

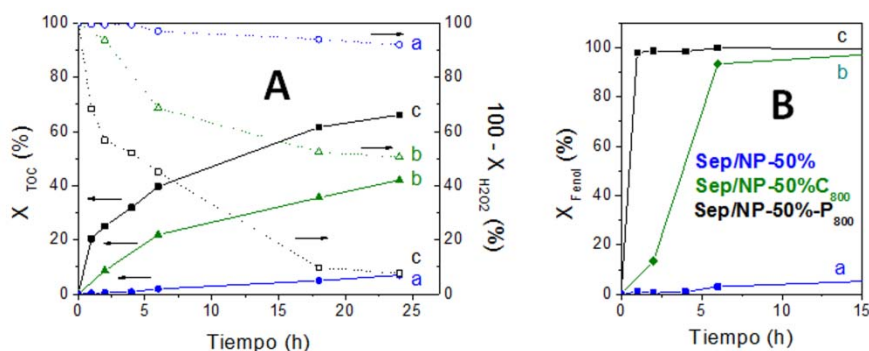


Figura 5.14. A) Evolución del contenido en carbono orgánico total (COT, en línea continua) y en H₂O₂ (en línea punteada) y B) del contenido en fenol durante los experimentos de oxidación catalítica de este último utilizando como catalizadores las nanoarquitecturas Sep/NP-50% (a), Sep/NPs-50%-C₈₀₀ (b) y Sep/NPs-50%-P₈₀₀ (c).

Para estudiar con más detalle la evolución de la cantidad de H₂O₂ en el medio y determinar si su descomposición es eficaz se ha analizado la conversión de fenol alcanzada en función de la conversión de H₂O₂ cuando se utilizan distintas cantidades de Sep/NPs-50%-C₈₀₀ y Sep/NPs-50%-P₈₀₀ como catalizador en el proceso de reacción (Fig. 5.15). Este tipo de representación permite comparar la eficiencia del oxidante en la degradación del fenol; de esta manera, una mayor conversión de fenol a menores conversiones de H₂O₂ indicará un consumo más eficiente del oxidante. A partir de las curvas representadas en la Figura 5.15 se pone de manifiesto que el catalizador Sep/NPs-50%-C₈₀₀ presenta siempre mayores conversiones de fenol para una misma conversión de H₂O₂ que el catalizador Sep/NPs-50%-P₈₀₀, por lo que podemos establecer que aquella es más eficaz en el consumo de oxidante. En todos los casos estudiados se alcanzan conversiones de fenol del 100% mucho antes de que el H₂O₂ sea consumido en su totalidad. Así por ejemplo, en los ensayos con Sep/NPs-50%-C₈₀₀ no se consume el H₂O₂ por completo en ningún caso. Esto es debido a que aunque el fenol es oxidado durante la reacción no se alcanza la mineralización completa del mismo, como hemos

podido ver anteriormente, ya que las conversiones del COT alcanzadas no superaron el 65 % en ningún caso (Fig. 5.14 a). Este resultado indica que en estas condiciones, permanecen aún en la disolución especies que se resisten a la oxidación por los radicales generados a partir del H_2O_2 . De hecho estos radicales pueden recombinarse generando de nuevo H_2O_2 que permanece en la disolución final. Al estudiar el efecto de la concentración de catalizador, podemos ver cómo al aumentar la cantidad de catalizador en la disolución disminuye la eficacia del H_2O_2 . Puesto que el H_2O_2 puede quedar adsorbido en la superficie del catalizador, este efecto sugiere que la oxidación del fenol es más eficaz cuando el H_2O_2 se encuentra en el medio de reacción que cuando se encuentra adsorbido en la superficie del catalizador.

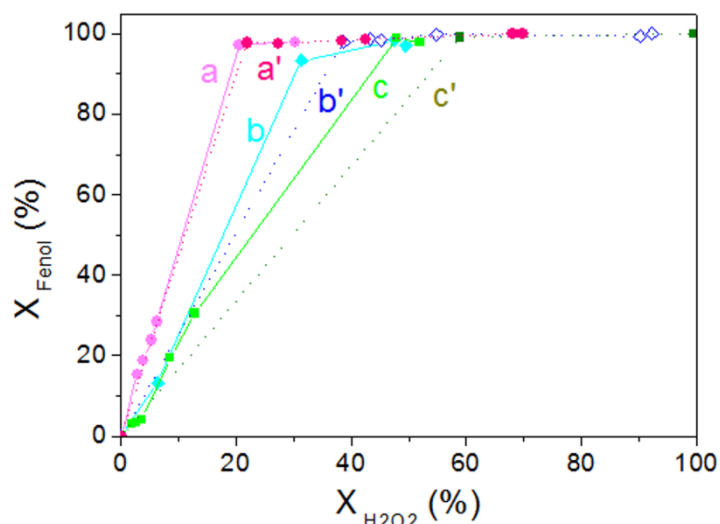


Figura 5.15. Evolución de la conversión de fenol frente a la conversión de H_2O_2 durante los experimentos de oxidación de fenol realizados sobre Sep/NPs-50%- C_{800} (trazo continuo, curvas a, b y c) y Sep/NPs-50%- P_{800} (trazo discontinuo, curvas a', b' y c') realizado a diferentes concentraciones de catalizador en el medio 0,1 g/l (a y a'), 0,2 g/l (b y b') y 0,6 g/l (c y c').

El efecto de la concentración de catalizador también fue analizado desde el punto de vista de la conversión de COT alcanzada en función del tiempo de reacción como se muestra en la Figura 5.16. Se observa que cuando se emplea el catalizador Sep/NPs-50%- P_{800} se alcanza en todos los casos mayores conversiones de COT que utilizando Sep/NPs-50%- C_{800} como catalizador. En ambos casos el paso de utilizar una cantidad de 0,1 g/l a utilizar 0,2 g/l produce un aumento en la conversión del COT, alcanzándose un mayor grado

de mineralización. Sin embargo, cuando se incrementa aún más la cantidad de catalizador hasta 0,6 g/l no se aprecia el mismo efecto ya que baja la actividad de los mismos. En el caso Sep/NPs-50%-C₈₀₀ la reacción se ve ralentizada, alcanzando la misma conversión tras 24 h de reacción, mientras que en el caso de Sep/NPs-50%-P₈₀₀ la actividad disminuye ligeramente. A la vista de los resultados mostrados en las Figuras 5.15 y 5.16, se deduce que 0,2 g/l se puede considerar como la concentración de catalizador idónea para llevar a cabo esta reacción.

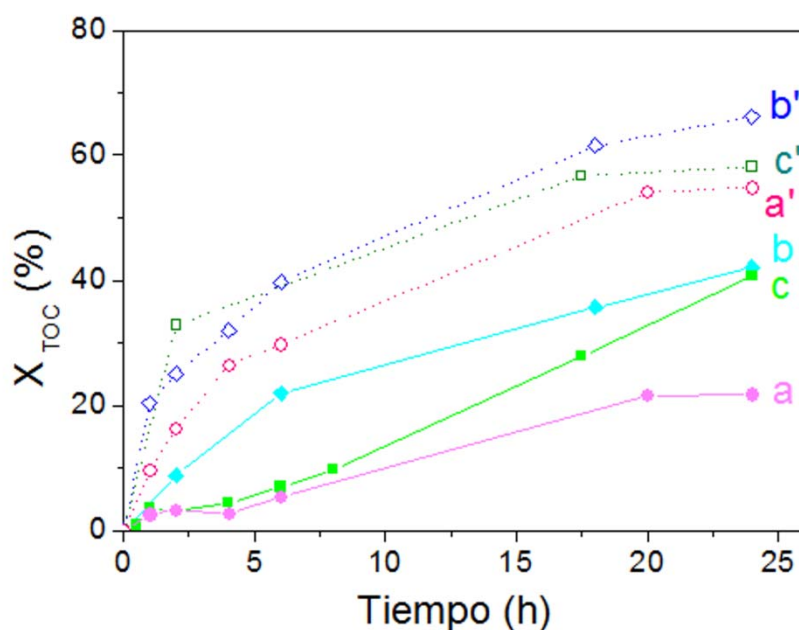


Figura 5.16. Evolución de la conversión de COT durante los experimentos de oxidación de fenol realizados sobre Sep/NPs-50%-C₈₀₀ (trazo continuo, curvas a, b y c) y Sep/NPs-50%-P₈₀₀ (trazo discontinuo, curvas a', b' y c') realizado a diferentes concentraciones de catalizador en el medio 0,1 /L (a y a'), 0,2 g/l (b y b') y 0,6 g/l (c y c').

Tomando como base los resultados anteriores el catalizador Sep/NPs-50%-P₈₀₀ parece ser el más efectivo para llevar a cabo la oxidación de fenol. Sin embargo, y dado que una de las desventajas del proceso Fenton heterogéneo está asociada a los procesos de lixiviación del hierro presente en los catalizadores a medida que transcurre la reacción, se ha seguido analizando ambos sistemas. La lixiviación del hierro ha sido ampliamente estudiada en bibliografía y se atribuye principalmente a la formación de complejos muy estables entre el hierro y los aniones oxalato que se suelen formar como intermedios de reacción. Hay otros factores que también afectan a la lixiviación,

tales como el tiempo de contacto, el pH del medio o la fortaleza de la unión metal-soporte (Beltrán y col., 2005). En la Figura 5.17 se muestra el porcentaje de hierro lixiviado de ambos catalizadores en función del tiempo de reacción. Sorprendentemente, el catalizador Sep/NPs-50%-P₈₀₀ sufre una lixiviación de Fe considerablemente superior que la que se produce en Sep/NPs-50%-C₈₀₀, llegando a perder más del 25% del hierro presente en el primero de los catalizadores, mientras que en el segundo sólo se produce un 2% incluso tras 24 h de reacción.

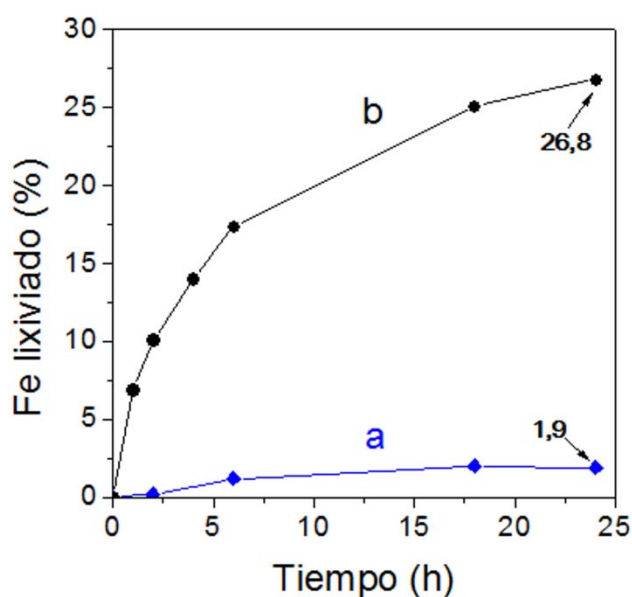


Figura 5.17. Evolución del hierro lixiviado en el medio desde los catalizadores a) Sep/NPs-50%-C₈₀₀ y b) Sep/NPs-50%-P₈₀₀ durante los experimentos de oxidación de fenol por efecto Fenton.

La lixiviación del Fe fue también comprobada analizando el contenido en Fe del catalizador recuperado tras la reacción, medida que se realizó mediante ICP y se comparó con el contenido inicial en Fe en las muestras (Tabla 5.4), observándose que el porcentaje de Fe lixiviado así determinado coincide con el contenido en Fe encontrado en la disolución. En todo caso la posible contribución del hierro lixiviado al proceso global suponiendo que sigue actuando en fase homogénea puede considerarse despreciable si se tiene en cuenta el efecto descrito por otros autores (Zazo y col., 2006) que indican que al poner en disolución una cantidad total de hierro de 20 mg/l solo se alcanza la mitad de conversión de COT con respecto al proceso heterogéneo. Por tanto,

teniendo en cuenta que la máxima concentración de hierro detectada en nuestro caso se da cuando se emplea Sep/NPs-50%-P₈₀₀ como catalizador donde nunca superó esta cantidad (12 mg/l), la posible contribución homogénea al proceso de oxidación puede considerarse insignificante en todos los casos.

Tabla 5.4- Contenido determinado por ICP del hierro presente deen los catalizadores antes y después de ser utilizados en la reacción descomposición de fenol por efecto Fenton.

Catalizador	Fe inicial (%)	Fe post-reacción (%)	Fe lixiviado (%)
Sep/NPs-50%-P ₈₀₀	23	16	30,4
Sep/NPs-50%-C ₈₀₀	28,5	28	1,8

De forma comparativa, en la Figura 5.18 se recogen los valores de conversión de COT, fenol, H₂O₂ y el porcentaje de Fe lixiviado de los dos catalizadores estudiados. En base a estos resultados, considerando no sólo los valores de conversión alcanzados, si no la lixiviación producida, el catalizador Sep/NPs-50%-C₈₀₀ resulta ser el sistema más adecuado para ser utilizado en la oxidación de fenol mediante el proceso Fenton.

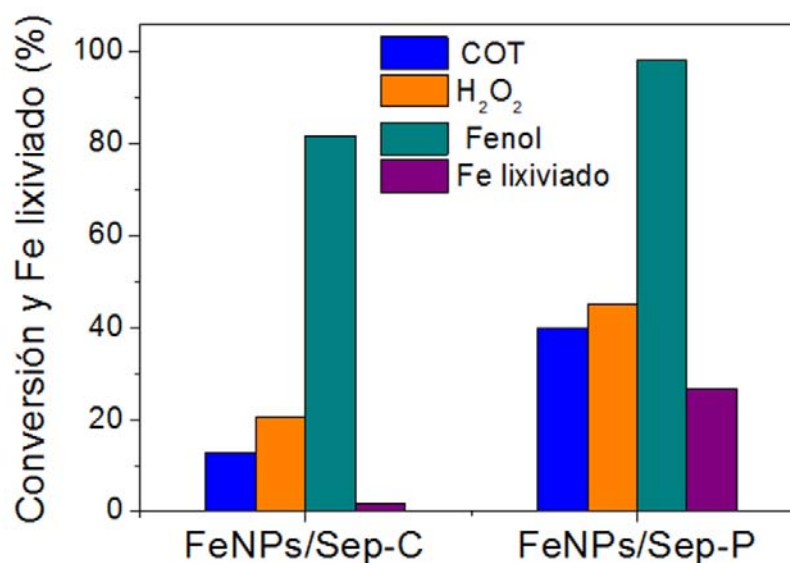


Figura 5.18. Comparación de las conversiones y el porcentaje de Fe lixiviado alcanzados con los catalizadores Sep/NPs-50%-C₈₀₀ y Sep/NPs-50%-P₈₀₀.

De forma complementaria, se ha completado la caracterización de ambos catalizadores tras la reacción midiendo sus propiedades magnéticas, ya que el objetivo de este trabajo era obtener catalizadores que pudieran ser recuperados del medio de reacción magnéticamente evitando las tediosas técnicas de filtración. La Figura 5.19 recoge los resultados de la respuesta magnética de los catalizadores antes y después de la reacción Fenton, observándose que el catalizador Sep/NPs-50%-C₈₀₀ mantiene su magnetismo, mientras que el Sep/NPs-50%-P₈₀₀ pierde 4 veces su magnetización de saturación. Este resultado vuelve a apoyar el resultado que el catalizador Sep/NPs-50%-C₈₀₀ resulta ser el más eficaz y estable para su empleo como catalizador de oxidación en procesos Fenton. El diferente comportamiento catalítico y la estabilidad en reacción de los catalizadores estudiados se deben a sus diferentes propiedades estructurales y superficiales. La caracterización físico-química de los catalizadores muestra que la muestra Sep/NPs-50%-P₈₀₀ contiene NPs de magnetita (Fe₃O₄) recubiertas por una fina capa de Fe(0) y de FeO como se ha deducido de los correspondientes diagramas de DRX (#3.2.1.1). Sin embargo, en el catalizador Sep/NPs-50%-C₈₀₀ las NPs de magnetita se han transformado en hematita (α -Fe₂O₃), debido a que la calcinación al aire produce la pérdida del recubrimiento del ácido oleico y la consiguiente oxidación de las NPs de Fe. La mayor actividad del catalizador Sep/NPs-50%-P₈₀₀ puede atribuirse precisamente a la presencia de Fe²⁺, procedente de la espinela, y Fe⁰ en la superficie del catalizador, mientras que el catalizador Sep/NPs-50%-C₈₀₀ sólo cuenta con Fe³⁺. La reacción tipo Fenton se basa en la oxidación de Fe²⁺ en presencia de peróxido de hidrógeno (Pinatello y col., 2006) y se ha determinado que la presencia de Fe⁰ favorece el ciclo Fe²⁺/Fe³⁺ mediante diversos procesos (Costa y col., 2008; Hou y col., 2014; Shi y col., 2014). Sin embargo, aunque el Fe³⁺ es activo, la reacción comienza con su reducción que resulta ser una reacción lenta que podría verse favorecida por la presencia de centros ácidos, como los que posee la sepiolita (di Luca y col., 2015). El diferente estado de oxidación del Fe en cada uno de los catalizadores es la razón por la cual su actividad es diferente, siendo más eficaz Sep/NPs-50%-P₈₀₀ ya que posee especies más reactivas en el proceso Fenton (Fe²⁺, Fe³⁺ y Fe⁰). Sin embargo, la presencia de estas especies provoca

que el catalizador sea más inestable y lixivie un porcentaje elevado del hierro presente.

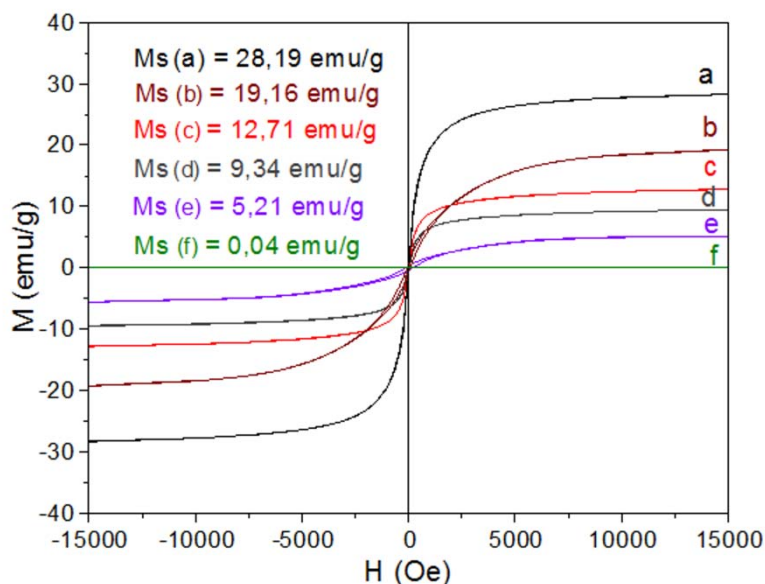


Figura 5.19. Curvas de magnetización con respecto al campo aplicado (medidas realizadas a 298K) de los materiales: (a) Sep/NPs-50%, (b) Sep/NPs-50%-P₈₀₀, (c) Sep/NPs-50%-C₈₀₀, (d) catalizador Sep/NPs-50%-P₈₀₀ recuperado, (e) catalizador Sep/NPs-50%-C₈₀₀ recuperado y (f) Sep. En la gráfica también se recogen los valores de la magnetización de saturación (M_s) de cada una de las muestras.

5.6. Implicaciones de la metodología y de los materiales desarrollados en este trabajo en otros campos de aplicación

La metodología desarrollada en este trabajo para incorporar las AO-NPs a partir de un ferrofluido, así como los materiales desarrollados a partir de las nanoarquitecturas así formadas pueden ser empleados para desarrollar otros materiales funcionales de potencial interés en diversos campos de aplicación. A continuación se señalan algunos ejemplos ilustrativos con los que se ha iniciado un estudio de las implicaciones de la metodología desarrollada en esta Tesis. Por ejemplo, el tratamiento de NPs de tipo *core-shell* (“núcleo-corteza”) basadas en Co@SiO₂ con un ferrofluido que contiene AO-NPs ha permitido decorar las mismas por ensamblado sobre la corteza de SiO₂ dando lugar a un sistema que presenta bimagnetismo. Esta inusual propiedad de superparamagnetismo puede explicarse teniendo en cuenta la distribución espacial de ambos tipos de NPs magnéticas (Co y Fe₃O₄) las cuales se

encuentran separadas por una pequeña capa de sílice que provoca desorden magnético (Okada y col., 2013). Igualmente, algunas de las nanoarquitecturas obtenidas pueden ser empleadas en la preparación de otros materiales funcionales a los que incorporan comportamiento superparamagnético. Por ejemplo, la combinación de Sep/NP-50% con nanotubos de carbono multipared ha sido empleada para obtener materiales del tipo de los denominados “buckypapers híbridos” (Fernandes y Ruiz-Hitzky, 2013) donde además de conductividad eléctrica presentan propiedades magnéticas (González-Alfaro y col., 2011). Igualmente, la presencia de AO-NPs en la nanoarquitectura Sep/NP-50% para ensamblar un lípido (fosfatidilcolina) al sistema, aprovechando la presencia de ácido oléico de manera que el material resultante presente una interfase adecuada para la inmovilización de enzimas lipofílicas, como es el caso de la colesterol oxidasa, siendo capaz de que las mismas mantengan su actividad enzimática (González-Alfaro y col., 2011). Los materiales resultantes pueden ser así empleados como bioreactores que tras actuar pueden ser recuperados fácilmente del medio de reacción con la ayuda de un campo magnético.

Bibliografía

- Alcântara, A. C. (2013). "Biohybrid materials based on zein: synthetic approaches, characterization and exploration of properties", Universidad Autónoma de Madrid,.
- Alcântara, A. C. S., Darder, M. , Aranda, P. , Ruiz-Hitzky, E. (2014). ""Polysaccharide-fibrous clay bionanocomposites"." *Appl. Clay Sci.* **96**: 2-8.
- Ambashta, R. D., Deshingkar, D. S., Wattal , P. K., Bahadur, D. (2006). " Application of magnetite hexacyanoferrate composites in magnetically assisted chemical separation of cesium" *J. Radioanal. Nucl. Chem* **270**: 585-592.
- Aranda, P., Darder, M , Alcântara, A.C.S., González-Alfaro, Y., Valera, A., Sebastián, C. (2012). "Preparación y caracterización de materiales híbridos y biohíbridos" *Fronteras en Ciencia de Materiales. C. d. P. d. CSIC. ICM-ICMM-CSIC, Madrid* Guión de Prácticas
- Avramenko, V., Bratskaya, S., Zheleznov, V., Sheveleva, I., Voitenko, O., Sergienko, V. (2011) "Colloid stable sorbents for cesium removal: Preparation and application of latex particles functionalized with transition metals ferrocyanides". *J. Hazard. Mater.* **186**: 1343-1350.
- Aznar, A. J., Casal, b., Ruiz-hitzky, E., Lopez-Arbeloa, I., Lopez-arbeloa, F., Santaren, j., Alvarez, A. A. (1992). ""Adsorption of methylene blue on sepiolite gels: pectroscopic and rheological studies"." *Clay minerals* **27**: 101-108.
- Beltrán, F. J., Rivas, F. J., Montero-de-Espinosa, R. (2005). ""Iron type catalysts for the ozonation of oxalic acid in water"." *Water Res.* **39**(15): 3553-3564.
- Berekaa, M. M. (2015). ""Nanotechnology in Food Industry; Advances in Food processing, Packaging and Food Safety"." *Int.J.Curr.Microbiol.App.Sci* **4** (5): 345-357.

- Cardoso, L. P., Celis, R., Cornejo, J., Valim, J.B. (2006). "Layered double hydroxides as supports for the slow release of acid herbicides." *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, **54**: 568-575.
- Cenens, J., Schoonheydt, R. A. (1988). "Visible spectroscopy of methylene blue on hectorite, laponite B, and barasym in aqueous suspension." *Clay Miner.* **36**: 214-224.
- Chang, C.-Y., Chau, L.-K., Hu, W.-P., Wang, C.-Y., Liao, J.-H. (2008). "Nickel hexacyanoferrate multilayers on functionalized mesoporous silica supports for selective sorption and sensing of cesium." *Microporous and Mesoporous Materials* **109**: 505-512.
- Chen, L., Xu, J., Hu, J. (2013) "Removal of U(VI) from aqueous solutions by using attapulgite/iron oxide magnetic nanocomposites." *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **297**: 97-105.
- Costa, R. C. C., Moura, F.C.C., Ardisson J.D., Fabris, J.D., Lago, R. M (2008). "Highly active heterogeneous Fenton-like systems based on Fe₀/Fe₃O₄ composites prepared by controlled reduction of iron oxides." *Appl. Catal. B. Environ.* **83**: 131-139.
- Darder, M., González-Alfaro, Y., Aranda, P., Ruiz-Hitzky, E. (2014). "Silicate-based multifunctional nanostructured materials with magnetite and Prussian blue: application to cesium uptake." *RSC Adv.* **4**: 35415-35421.
- Fernandes, F. M., Ruiz-Hitzky, E. (2014). "Assembling nanotubes and nanofibres: Cooperativeness in sepiolite-carbon nanotube materials." *Carbon* **72**: 296-303.
- Filipponi, L., Sutherland, D. (2013). "Nanotechnologies: Principles, applications, Implications and hands-on Activities". E. C. D.-G. f. R. a. I. I. t. N. programme. Luxembourg: 416.
- Giles, C. H., MacEwan, T. H., Nakhwa, S. N., Smith, D. (1960). "Studies in adsorption. Part XI. A system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface areas of solids." *J. Chem. Soc.*: 3973-3993.
- Gleiter, H. (2000). "Nanostructured materials: basic concepts and Microstructure." *Acta mater.* **48**: 1-29.
- González-Alfaro, Y., Aranda, P., Fernandes, F.M., Wicklein, B., Darder, M., Ruiz-Hitzky, E. (2011). "Multifunctional Porous Materials Through Ferrocyanides." *Adv. Mater.* **23**: 5224-5228.
- Gournis, D., Papachristodoulou, C., Maccallini, E., Rudolf, P., Karakassides, A., Karamanis, D.T., Sage, M.-H, Palstra, T.T.M., Colomer, J.-F., Papavasileiou, K.D., Melissas, V.S., Gangas, N.H. (2010). "A two-dimensional magnetic hybrid material based on intercalation of a cationic Prussian blue analog in montmorillonite nanoclay." *Journal of Colloid and Interface Science* **348**: 393-401.
- Hou, L., Zhang, Q., Jérôme, F., Duprez, D., Zhang, H, Royer, S. (2014). "Shape-controlled nanostructured magnetite-type materials as highly efficient Fenton catalysts." *Appl. Catal. B.* **144**: 739-749.
- Li, X. M., Xu, G., Liu, Y., He, T. (2011). "Magnetic Fe₃O₄ nanoparticles: synthesis and applications in water treatment." *Nanoscience & Nanotechnology-Asia* **1**: 14-24.
- Lin Y, F., G.E., Wu, H., Engelhard, M. H. (2001). "Selective Sorption of Cesium Using Self Assembled Monolayers on Mesoporous Supports." *Environmental Science and Technology* **35**(19): 3962-3966.
- Luca, C., Ivorra, F., Massa, P., Fenoglio, R. (2015). "Iron-alumina synergy in the heterogeneous Fenton-type peroxidation of phenol solutions." *Chem. Eng. J.* **268**: 280-289.
- Maroni M., F., A. (1993). "Health effects in man from long-term exposure to pesticides. A review of the 1975-1991 literature." *Toxicology*. **78**(1-3): 1-180.
- Mimura, H., Kimura, M., Akiba, K., Onodera, Y. (1999) "Selective removal of cesium from sodium nitrate solutions by potassium nickel hexacyanoferrate-loaded chabazites" *Sep. Sci. Technol.* **34**: 17-28.
- Morán, J. L., y, Rodríguez, J. L (2012). *Los Materiales Nanoestructurados. Sus propiedades y aplicaciones en la revolución científica y tecnológica del siglo XXI* 152.
- Nikalje, A. P. (2015). "Nanotechnology and its Applications in Medicine." *Med. chem.* **5** (2): 081-089.
- Okada, T., Gonzalez-Alfaro, Y., Lozano, A., Watanabe, N., Haeiwa, T., Sonehara, M., Mishima, S., Sato, T., Aranda, P., Garcia, M. A., Ruiz-Hitzky, E. (2013). "Magnetic and electronic properties of bimagnetic materials comprising cobalt particles within hollow silica decorated with magnetite nanoparticles." *J. Appl. Phys.* **114**: 124304.1-124304.8.
- Oliveira, L.C.A., Rios, R. V.R.A., Fabrisa, J.D., Sapag, K., Garg, V.K., Lago, R.M. (2003) "Clay-iron oxide magnetic composites for the adsorption of contaminants in water." *Appl. Clay Sci.* **22**: 169-177.

- Opaprakasit, C. V., P., Tangboriboonrat, P., Sreearunothai, P. (2013). "Prussian blue-coated magnetic nanoparticles for removal of cesium from contaminated environment." *J. Nanopart. Res.* **15**: 1689-1699.
- Pignatello, J. J., Oliveros, E., MacKay, A. (2006). "Advanced Oxidation Processes for Organic Contaminant Destruction Based on the Fenton Reaction and Related Chemistry". *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* **36** (1).
- Roszek, B., de Jong, W. H., Geertsma, R. E. (2005). "Nanotechnology in medical applications: state-of-the-art in materials and devices" 123.
- Ruiz-Hitzky, E. (2001). "Molecular access to intracrystalline tunnels of sepiolite". *J. Mater. Chem.* **11**: 86-91.
- Ruiz-Hitzky, E., Aranda, P., Gonzalez-Alfaro, Y. (2010). "Procedimiento de obtención de materiales con comportamiento superparamagnético"; Patente española: ES2365082B1 (08/03/2010)
- Ruiz-Hitzky, E., Aranda, P., Darder, M., González-Alfaro, Y. (2013a). "Procedimiento de preparación de materiales con propiedades superparamagnéticas para la extracción de iones cesio en medio acuoso, material obtenido y utilización". CSIC. España.
- Ruiz-Hitzky, E., Darder, M., Fernandes, F.M., Wicklein, B., Alcântara, A.C.S., Aranda, P. (2013b) "Fibrous clays based bionanocomposites". *Pogr. Polym. Sci.* **38**: 1392-1414.
- Ruiz-Hitzky, E., Darder, M., Wicklein, B., Alcântara, A.C.S., Aranda, P. (2015) "Recent advances of fibrous clay-based nanocomposites". *Adv. Polym. Sci.* **267**: 39-86.
- Saaki, T., Tanaka, S. (2012). "Magnetic separation of cesium ion using Prussian blue modified magnetite". *Chem. Lett.* **41**: 32-34.
- Sangvanich, T., Sukwarotwat, V., Wiacek, R.J., Grudzien, R. M., Fryxell, G.E., Addleman, R.S., Timchalk, C., Yantasee, W. (2010) "Selective capture of cesium and thallium from natural waters and simulated wastes with copper ferrocyanide functionalized mesoporous silica". *J. Hazard. Mater.* **182**: 225-231.
- Shi, J., Ai, Z., Zhang, L. (2014). "Fe@Fe₂O₃ core-shell nanowires enhanced Fenton oxidation by accelerating the Fe(III)/Fe(II) cycles". *Water Res.* **59**: 145-153.
- Siegel, R. W. (1993). "Nanostructured materials -mind over matter-". *Nanostructured Materials* **3**: 1-18.
- Thammawong, C., Opaprakasit, P., Tangboriboonrat, P., Sreearunothai, P. (2013). "Prussian blue-coated magnetic nanoparticles for removal of cesium from contaminated environment". *J. Nanopart. Res.* **15**: 1689.
- Undabeytia, T., Nir, S., Sánchez-Verdejo, T., Villaverde, J., Maqueda C., Morillo, E. (2008). "A clay-vesicle system for water purification from organic pollutants." *Water Research*, **42**: 1211-1219.
- Wang, L., Feng, M., Liu, C., Zhao, Y., Li, S., Wang, H., Yan, L., Tian, G., Li, S. (2009) "Supporting of potassium copper hexacyanoferrate on porous activated carbon substrate for cesium". *Sep. Sci. Technol.* **44**: 4023-4035.
- Wicklein, B., Aranda, P., Ruiz-Hitzky, E., Darder, M. (2013). "Nanostructured bioactive foams based on polyvinyl alcohol-sepiolite nanocomposites". *Journal of Materials Chemistry B* **1**: 2911-2920.
- Zazo, J. A., Casas, J. A., Mohedano, A. F. (2006). "Catalytic wet peroxide oxidation of phenol with a Fe/active carbon catalyst". *Appl. Catal. B. Environ.* **65**: 261-268.

CONCLUSIONES

El trabajo presentado en esta Tesis Doctoral permite extraer algunas conclusiones generales sobre el desarrollo de nuevas nanoarquitecturas superparamagnéticas basadas en materiales porosos ensamblados a nanopartículas de magnetita según procesos que implican el uso de un ferrofluido. Los resultados más significativos se pueden agrupar en los siguientes bloques:

1. El procedimiento de funcionalización de sólidos porosos mediante infiltración de ferrofluidos tiene un primer paso que consiste en la preparación de las nanopartículas de magnetita en presencia de un tensioactivo que posteriormente se dispersan en un disolvente orgánico para formar el ferrofluido con el cual se lleva a cabo el tratamiento para obtener la correspondiente nanoarquitectura. El procedimiento es sencillo, rápido, escalable y aplicable a muy diversos tipos de sólidos porosos permitiendo controlar su grado de funcionalización mediante la cantidad de nanopartículas presentes en el ferrofluido. Esta metodología preparativa permite la ulterior funcionalización del sistema inicialmente formado, por ejemplo por combinación con biopolímeros para formar espumas bionanocomposites superparamagnéticas. Se ha comprobado que la presencia del tensioactivo, como es el caso del ácido oleico, en ocasiones puede representar inconvenientes para lograr una funcionalización efectiva, pudiéndose emplear entonces métodos alternativos para conseguir la multifuncionalidad. Esto ocurre fundamentalmente cuando se trata de incorporar funcionalidades adicionales de carácter hidrofílico como por ejemplo los agentes quelantes basados en azul de Prusia para la adsorción selectiva de iones Cs^+ .
2. Un segundo bloque de conclusiones se refiere a las características inferidas al sólido poroso por efecto de la infiltración. Así el sólido poroso actúa como soporte de las nanopartículas que pasan desde la fase líquida en el ferrofluido a una situación de inmovilización en la que se preserva su comportamiento superparamagnético a temperatura ambiente. Esto se

atribuye a que el sólido poroso actúa como un adsorbente en el que se puede considerar que las nanopartículas basadas en magnetita actúan como un adsorbato. Al mantenerse las características magnéticas en fase soportada, el sistema resultante podría considerarse como un *ferrofluido* seco. Se ha observado que los tratamientos térmicos pueden modificar las propiedades magnéticas de las nanoarquitecturas, lo que depende de las condiciones experimentales adoptadas (temperatura, tiempo de tratamiento, tipo de atmósfera, etc), lo que puede resultar de interés para nuevas aplicaciones de los materiales preparados.

3. Los materiales nanoestructurados aquí desarrollados, basados en sólidos porosos como por ejemplo la sepiolita, pueden considerarse como nanoplataformas funcionales dotadas de propiedades adsorbentes características del sólido implicado y preservando el comportamiento superparamagnético que aportan las nanopartículas de magnetita. A dichas nanoplataformas, se pueden incorporar funciones adicionales, como por ejemplo mediante ensamblado a biopolímeros. Entre otras muchas aplicaciones, los materiales preparados pueden tener especial relevancia en procesos de descontaminación ambiental ya que pueden ser directamente empleados para la extracción de contaminantes (pesticidas, fármacos, colorantes, etc) presentes en agua. Su adicional funcionalización para incluir especificidad amplía el campo de sus potenciales aplicaciones. Este es el caso, por ejemplo, de las nanoarquitecturas que incorporan azul de Prusia capaz de actuar como quelante selectivo del Cs^+ incluso en medios de alta salinidad de interés en la eliminación de cesio radioactivo. Otras aplicaciones, se refieren al uso de estas nanoplataformas en procesos de catálisis como es el caso de nanoarquitecturas basadas en sepiolita en las que la presencia de hierro puede ser aprovechada en procesos Fenton para destrucción de contaminantes.
4. Finalmente, debe señalarse que tanto la metodología, como los materiales desarrollados en esta Tesis, pueden tener interés en el campo de los llamados materiales avanzados de los que podemos citar algunos ejemplos. En este contexto materiales superparamagnéticos basados en sepiolita se

pueden combinar con nanotubos de carbono multipared dando lugar a materiales dotados de multifuncionalidad relacionada con la presencia simultánea de propiedades magnéticas y eléctricas. El tratamiento con un ferrofluido de nanopartículas tipo *core-shell* como Co@SiO₂ ha permitido su “decoración” mediante infiltración de nanopartículas de magnetita logrando generar materiales con características bimagnéticas. Por último, la metodología aquí desarrollada puede teóricamente ser extendida a la preparación de “nanofluidos secos” empleando otros tipos de nanopartículas (Cu, Au, TiO₂, ZnO, SiC, etc), con lo cual se podrían abordar procedimientos análogos de funcionalización de sólidos porosos, infiltrando nanopartículas de naturaleza muy diversa para su inmovilización.